

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

AO.40.50

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

par

M^{lle} Mona MAZE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE : ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES PHENOLS ENCOMBRES
INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT SUR LA STRUCTURE

Soutenue le 26 FEV. 1970 devant la Commission d'examen

MM. WYART Président

HOCART

RUMPF Examineurs

ROSE

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO.40.50

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

Mlle Mona MAZE

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Etude structurale de quelques phénols encombrés. Influence de l'encombrement sur la structure.

Soutenue le

26 FEV. 1970

devant la Commission d'Examen

MM. WYART Président

HOCART

RUMPF Examineurs

ROSE



AVANT-PROPOS

J'aimerais exprimer ici ma vive reconnaissance à tous ceux et celles qui m'ont conseillé et aidé dans ce travail :

à Monsieur le Professeur J. Wyart qui a accepté de le diriger et de présider la commission d'examen

à Monsieur P. Rumpf, Directeur du C.E.R.C.O.A., qui m'en a proposé le sujet et patiemment corrigé les épreuves ; je lui dois aussi de fructueuses discussions des résultats.

à Monsieur le Professeur R. Hocart qui a bien voulu juger cette thèse.

à Monsieur A.J. Rose qui fut mon Directeur de Recherches au CNRS et qui s'est toujours profondément intéressé à la progression de cette étude.

à Monsieur le Professeur R. Gay, qui a accepté d'être mon parrain au CNRS.

à Monsieur C. Rérat, qui m'a reçu dans son laboratoire de Bellevue où ce travail fut commencé.

à Monsieur A. Nizery, Ingénieur chargé du Département L.C.C. au C.N.E.T., qui m'a accordé toutes facilités pour terminer cette étude.

à Mademoiselle F. Genet, chargée de Recherches au CNRS dont les conseils et l'expérience m'ont été très profitables tout au long de ce travail.

à mes collègues et à mes amis qui ne m'ont épargné, à cette occasion, ni leur peine ni leur talent ; je pense en particulier à ceux dont les dessins illustrent cet exposé et ceux dont la discussion en a facilité l'élaboration.

à Madame Briend et à Madame Granvaux qui en ont assuré la réalisation matérielle.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
I Généralités	1
II Propriétés des phénols	2
III Découverte et propriétés des phénols encombrés	3
IV Modes d'action des substituants encombrants	4
V Etudes physico-chimiques sur les phénols encombrés - Hypothèses structurales.	5
 ETUDE STRUCTURALE DU DIMETHYL 2,3 PHENOL	 10
I Caractéristiques cristallines	10
II Détermination de la structure	11
III Description de la structure	16
Discussion des résultats.	22
 ETUDE STRUCTURALE DU METHYL-2 BROMO-3 PHENOL	 23
I Caractéristiques cristallines	23
II Détermination de la structure	24
III Description de la structure	25
Discussion.	28
 ETUDE STRUCTURALE DU DITERTIOBUTYL-2, 6 PARACRESOL	 32
I Caractéristiques cristallines	32
II Détermination de la structure	33
II-A : Structure du ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol	33
II-B : Affinement de la structure du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol.	36
III Description de la structure	42
Discussion et conclusion.	49

APPENDICES

Pages

I Mesure automatique des intensités :

55

-Caractéristiques de l'appareil utilisé et Technique de mesure

II Diméthyl-2,3 Phénol :

56

Liste des facteurs de structure observés et calculés.

III Méthyl-2 bromo-3 phénol :

58

Liste des facteurs de structure observés et calculés.

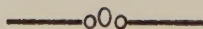
IV Ditertiobutyl-2, 6 paracrésol :

60

Liste des facteurs de structure calculés et observés.

BIBLIOGRAPHIE.

62



INTRODUCTION

I - GENERALITES

Les phénols encombrés sont des phénols substitués en ortho par un ou par plusieurs groupements hydrocarbonés : le diméthyl-2, 3 phénol, le diisopropyl-2, 6 phénol, l'orthotertiobutyl phénol (fig. 1) sont des phénols encombrés. Les propriétés phénoliques de ces phénols sont perturbées et ces perturbations vont parfois jusqu'à masquer complètement la fonction phénol : c'est le cas du ditertiobutyl-2, 6 phénol (fig. 1, f). On désigne certains de ces phénols du nom de "cryptophénols".

Les phénols encombrés ont fait l'objet de nombreuses études chimiques et physicochimiques résumées plus loin ; ces études ont conduit certains de leurs auteurs (Rumpf et Seguin, 1949, Rumpf et Lumbroso, 1950) à des hypothèses structurales parfois controversées. La présente étude structurale de quelques phénols encombrés a pour but de vérifier les hypothèses émises.

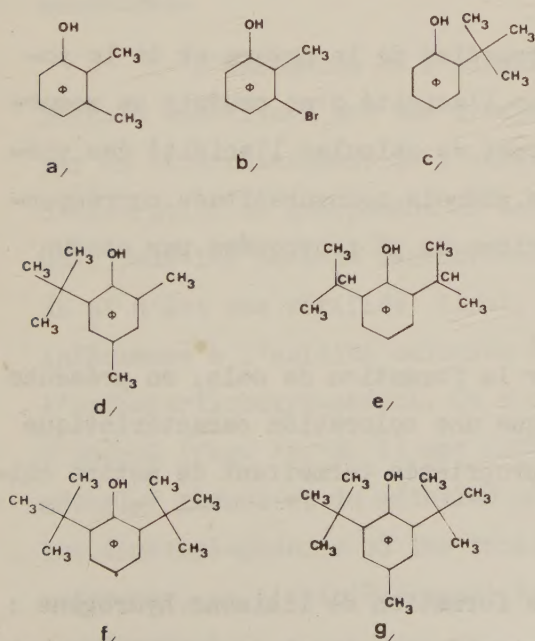


FIG. 1

Quelques phénols encombrés :

- a) le diméthyl-2, 3 phénol
- b) le méthyl-2 bromo-3 phénol
- c) l'orthotertiobutyl phénol
- d) le diméthyl-2, 4 tertibutyl-6 phénol
- e) le diisopropyl-2, 6 phénol
- f) le ditertiobutyl-2, 6 phénol
- g) le ditertiobutyl-2, 6 paracrésol

II - PROPRIETES DES PHENOLS

C'est l'acidité particulièrement forte des phénols (beaucoup plus forte que celle des alcools aliphatiques) qui est à l'origine de leurs propriétés chimiques et physicochimiques particulières. Ce caractère est dû à la conjugaison électronique de l'hydroxyle avec le noyau benzénique : elle confère à la liaison C-O un caractère partiel de double liaison (fig. 2) qui a pour effet de maintenir l'hydrogène du groupement OH dans le plan du cycle (Pauling, 1936) ; l'angle de deux liaisons issues de l'oxygène étant de 104° , l'hydrogène phénolique ne peut occuper que deux positions dans le plan du noyau (fig. 3). Ces deux positions sont indiscernables pour les phénols qui ont un plan de symétrie perpendiculaire au noyau benzénique et passant par la liaison C-O.

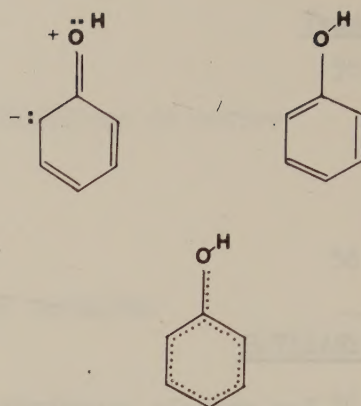


FIG. 2
Quelques schémas de valence du phénol

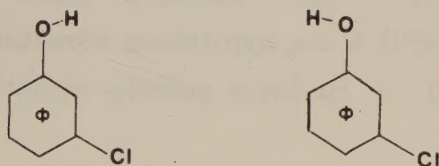


FIG. 3
Isomères de rotation (non identiques) du méta-chlorophénol

L'acidité des phénols substitués est fonction de la nature et de la position des substituants sur le cycle. On sait que l'acidité d'un produit se mesure par la valeur de son pK . Une règle empirique permet de calculer l'acidité des phénols polysubstitués en fonction de l'acidité des phénols monosubstitués correspondants (Herington et Kynaston, 1957) : les variations de pK provoquées par chacun des substituants sur le noyau sont additives.

L'acidité des phénols se manifeste par la formation de sels, en présence d'une base : ils donnent avec le chlorure ferrique une coloration caractéristique et sont solubles dans la soude concentrée. Ces propriétés permettent de mettre chimiquement en évidence la fonction phénol.

Cette acidité se traduit encore par la formation de liaisons hydrogène : liaisons phénol-phénol, à l'état solide, liaisons phénol-solvant dans certains solvants. Ces liaisons sont décelables par des mesures physiques (par exemple, la me-

sure des points d'ébullition) ; elles ont surtout été étudiées par spectrophotométrie infra-rouge. La liaison O-H a, en effet, une bande d'absorption caractéristique dans cette partie du spectre ; la formation de liaisons hydrogène modifie la longueur d'onde caractéristique de cette bande d'absorption : la variation de longueur d'onde entre l'état lié et l'état non lié augmente avec le degré d'association et Badger (1937) a montré expérimentalement que cette variation est proportionnelle à l'énergie de la liaison hydrogène formée.

III - DECOUVERTE ET PROPRIETES DES PHENOLS ENCOMBRES

Le caractère phénolique de certains phénols a été longtemps méconnu. Ainsi les phénols disubstitués en 2, 6 par de volumineux groupements tertibutyle (fig. 1f, p. 1) ne donnent pas de coloration avec le chlorure ferrique et sont insolubles dans une solution aqueuse de soude ; jusqu'en 1945 ils furent considérés comme des éthers phénoliques. En 1945, les Américains Stillson, Sawyer et Hunt sont parvenus cependant à préparer les sels de sodium de plusieurs d'entre eux, prouvant ainsi que ces substances sont bien des phénols, mais des phénols à groupement fonctionnel complètement masqué.

D'autres phénols disubstitués en 2, 6 par des groupements un peu moins volumineux, tels que le diméthyl-2, 4 tertibutyl-6 phénol (fig. 1d) sont également insolubles dans une solution aqueuse de soude, mais présentent les autres caractères phénoliques : ce sont les cryptophénols.

Dans ces phénols, cryptophénols et phénols complètement masqués, la fonction phénol semble gênée par le volume des substituants ; d'où leur nom de phénols encombrés.

L'influence de l'encombrement sur les propriétés caractéristiques des phénols substitués par des groupements hydrocarbonés (ou phénols alkylés) se traduit par un affaiblissement de l'acidité et par un plus petit déplacement $\Delta\lambda$ de la bande d'absorption du groupement OH dans l'infra-rouge : les mesures d'acidité ont montré que, pour les phénols encombrés disubstitués, la règle d'additivité des variations de pK n'est pas vérifiée. Ainsi, l'acidité du ditertibutyl-2, 6 phénol est bien inférieure à l'acidité calculée à partir de celles du phénol non substitué et de l'orthotertibutyl-phénol. On a constaté également que l'acidité du diméthyl-2, 3 phénol (fig. 1a, p. 1) est inférieure à l'acidité calculée à partir de celles du méthyl-2 phénol et du méthyl-3 phénol. Comme ce phénomène ne se produit que pour les diméthyl-phénols où les trois groupements fixés sur le noyau benzénique sont adjacents, on l'attribue aussi à l'encombrement : le diméthyl-2, 3 phénol est un cryptophénol.

Le déplacement $\Delta\lambda$ de la bande d'absorption infra-rouge du groupement hydroxyle est, comme nous l'avons vu, une mesure de la force de la liaison hydrogène formée entre deux molécules de phénol. En tenant compte de ces déplacements, Coggeshall (1947) répartit les phénols en trois classes qui correspondent aux classes chimiques de Stillson et col. ; plus tard Sears et Kitchen (1949) définissent un indice de liaison hydrogène proportionnel à $\Delta\lambda$ et égal à 1 pour le phénol.

IV - MODES D'ACTION DES SUBSTITUANTS ENCOMBRANTS

L'influence du substituant encombrant sur les propriétés moléculaires peut être à la fois électronique et stérique. Stériquement, le substituant encombrant peut agir de deux façons :

1° en empêchant ou en rendant plus difficile l'approche d'éventuels réactifs : c'est un effet d'écran diminuant la réactivité du groupement ainsi protégé.

2° en déformant la molécule, ce qui modifie ses propriétés phénoliques ; par exemple, la conjugaison entre les électrons du groupement OH et ceux des carbones aromatiques du noyau benzénique est diminuée si la molécule n'est pas plane. A la limite, la conjugaison OH- π pourrait être complètement supprimée et le phénol se comporterait comme un alcool aliphatique. Dans ce cas extrême d'absence totale de conjugaison, la liaison O-H n'aurait plus aucune raison de se trouver dans le plan du noyau. Réciproquement, s'il s'avérait que, dans un composé donné, l'hydrogène phénolique n'est plus dans le plan du noyau, on pourrait affirmer qu'il y a, entre l'hydroxyle et le noyau aromatique, un affaiblissement de la conjugaison, d'autant plus prononcé que l'angle entre le plan du cycle et le plan C-O-H serait plus grand.

Ces modes d'action sont des cas extrêmes, n'existant probablement pas à l'état pur, comme l'a fait observer P. Rumpf : il est à peu près évident que l'encombrement écran et l'action électronique interviennent dans tous les cas d'encombrement, mais à des degrés divers. Par contre, l'encombrement déformant ne peut avoir lieu que dans des cas bien précis où les groupements encombrants sont plus volumineux que la place qui leur est offerte.

La déformation due à l'encombrement n'est pas un phénomène admis par tous. Certains auteurs (Rumpf et Lumbruso, 1950) ont été conduits à en faire l'hypothèse pour expliquer leurs résultats expérimentaux. D'autres auteurs, se basant sur d'autres résultats expérimentaux, concluent à une absence de déformation des phénols. Dans les paragraphes suivants nous examinerons avec plus de détails les différents travaux ayant conduit à des hypothèses structurales sur ces composés.

V - ETUDES PHYSICOCHEMISTIQUES SUR LES PHÉNOLS ENCOMBRÉS - HYPOTHESES STRUCTURALES

Dans le tableau I se trouvent résumés, par ordre chronologique, les principaux travaux publiés au sujet des phénols encombrés. Dans ce qui suit, nous avons groupé, d'une part, les travaux concernant les phénols complètement masqués, d'autre part ceux qui concernent les cryptophénols.

1° Phénols complètement masqués : Travaux de Coggeshall et Glessner Rumpf et Lumbroso, Bellamy et Williams, Ingold et Taylor, Wren et Lenthen, Bystrov.

Coggeshall et Glessner (1949) étudient l'ionisation des phénols encombrés au moyen des spectres d'absorption dans l'ultra-violet et en concluent que la diminution ou l'absence totale d'acidité des phénols encombrés ou complètement masqués est due uniquement à l'effet d'écran des groupements encombrants (effet stérique). Cependant, Rumpf et Lumbroso (1950) déterminent, pour le groupement C-OH du di-tert-butyl-2, 6 paracrésol (fig. 1g, p. 1), un moment dipolaire $\mu_{\text{C-OH}}$ comparable à celui d'un alcool aliphatique. Ce résultat expérimental indique une absence quasiment totale de conjugaison entre le noyau et le groupement OH ; ainsi la faible acidité du produit s'expliquerait par l'existence d'un groupement hydroxyle ayant subi, lors de la tertibutylation, une rotation autour de l'axe C-O et prenant autour de cet axe une position moins encombrée que celles qui correspondent à la coplanéité, c'est-à-dire se trouvant dans un plan perpendiculaire ou tout au moins fortement incliné par rapport à celui du cycle benzénique.

Bellamy et Williams (1960 a, b) arrivent à des conclusions opposées à celles de Rumpf et Lumbroso mais proches de celles de Coggeshall. Ils étudient les spectres infra-rouges des phénols encombrés et mettent en évidence l'importance de la nature du solvant, et en particulier de sa structure, sur le degré d'association : l'empêchement stérique, dans le cas des phénols complètement masqués, est un empêchement à l'approche d'éventuels réactifs et non une inhibition de conjugaison. Ils considèrent que c'est l'intensité de la bande d'absorption OH et non son déplacement $\Delta\lambda$, qui caractérise la conjugaison entre le groupement OH et le cycle ; ils observent pour le di-tert-butyl-2, 6 paracrésol une intensité aussi forte que pour le phénol : le groupement OH serait donc dans le plan du cycle.

La même conclusion est formulée par Ingold (1960), puis par Ingold et Taylor (1961) : Ingold compare les fréquences de vibration (OH) de différents di-tert-butyl-2, 6 phénols para-substitués, avec les fréquences des phénols non substitués en ortho correspondants et découvre que leurs variations sont parallèles ; il en déduit que les deux types de phénols doivent avoir des structures semblables. Plus tard il reprend, avec Taylor, l'argument de Bellamy (1960 b) sur l'intensité

de la bande d'absorption OH et conclut que les phénols encombrés ne sont pas des pseudo-phénols, mais de "vrais" phénols.

A la même époque, Wren et Lenthén (1961), étudiant par spectrométrie infra-rouge l'association du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol dans différents solvants polaires concluent à l'existence, dans les solvants basiques de trois formes du composé : une forme où l'hydroxyle est libre et coplanaire avec le cycle benzénique et deux formes associées où l'hydrogène prend part à une liaison OH-solvant (1). L'hydrogène de l'une de ces deux formes associées est nécessairement hors du plan du noyau, puisque les deux formes planes possibles sont identiques.

Bystrov (1963) étudiant par résonance magnétique nucléaire la formation de liaison H dans les phénols encombrés, en conclut aussi que l'absence d'association est due à l'effet d'écran.

De même Cohen et Jones (1963) dans une étude de constantes de dissociation, estiment peu probable la non planéité du groupement phényle.

2° Cryptophénols

Les études physicochimiques sur les cryptophénols portent, de façon générale, sur l'influence que la taille et la position des substituants exercent sur les propriétés suivantes : association par liaison H (travaux de Coggeshall, 1947, Sears et Kitchen, 1949, Puttnam, 1960, Goddu, 1960) montrant que l'association est d'autant moins forte que les groupements sont plus encombrants ; mesures de constantes de dissociation (Herington et Kynaston, 1957, Demersemann et col., 1966, Rochester, 1966) ; mesures de chaleur de complexation (Lamberts, 1965) ; mesures de conductivité spécifique (d'autant plus faible que l'encombrement est plus grand : travaux de Perrin et Brondel, 1965).

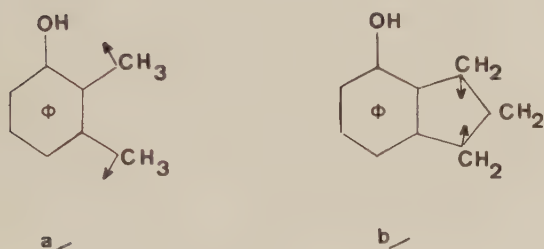
Puttnam (1960) envisage deux possibilités pour expliquer la diminution d'acidité des phénols encombrés : par un effet d'écran ou par un effet stérique empêchant l'hydrogène phénolique de se trouver dans le plan du noyau. Cette dernière possibilité paraît difficilement soutenable pour les cryptophénols où l'encombrement stérique n'est pas suffisant pour empêcher l'hydrogène de se trouver dans le plan du noyau. L'hypothèse est complètement rejetée par Bellamy et Williams (1960 a) : dans tous les phénols l'hydrogène phénolique est dans le plan du noyau et l'influence électronique des groupements encombrants prédomine. Rochester (1966) conclut ses études sur les constantes de dissociation des phénols encombrés en notant que l'effet électronique des substituants ne suffit pas pour expliquer l'abaissement d'aci-

(1) Takahashi et Li (1965) mettent en évidence, au moyen de la résonance magnétique nucléaire l'existence de liaisons OH...N entre le ditertiobutyl-2, 6 phénol et le N-méthylacétamide.

dité observé et qu'il faut tenir compte de l'effet d'écran.

Demerseman et col. (1966), observant que l'acidité de l'hydroxy-1' 2' 3'-benzocyclopentène est anormalement forte et celle du diméthyl-2, 3 phénol (fig. 4) anormalement faible, font l'hypothèse que ces deux phénomènes inverses ont des causes opposées : dans le benzocyclopentène les deux liaisons C-C issues du noyau aromatique font avec le cycle des angles inférieurs à 120° ce qui aurait pour effet d'augmenter l'acidité ; dans le diméthyl-2, 3 phénol ces liaisons s'écarteraient au contraire, gênant l'hydroxyle phénolique et diminuant par conséquent l'acidité.

FIG. 4



Rapprochement des deux atomes de carbone liés au noyau benzénique dans le cas de l'hydroxy-1' 2' 3'-benzocyclopentène (b) et éloignement de ces mêmes atomes dans le cas du diméthyl-2, 3 phénol (a)

Une autre hypothèse (Robinson, 1967) concernant le mode d'action de l'encombrement rejoint celle de Rumpf et col. dans le cas des phénols très encombrés ; elle a été faite dans le cas de phénols substitués par des groupements qui ne sont pas nécessairement hydrocarbonés. L'auteur observe, ici encore, un manquement à la règle d'additivité des incréments de pK et l'attribue à l'inhibition de la conjugaison électronique entre le groupement OH et le noyau benzénique, provoquée par les groupements volumineux en ortho de la fonction phénol.

En résumé, on peut classer les hypothèses faites en deux catégories : celles qui admettent une déformation structurale et celles qui ne l'admettent pas. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de vérifier, par une étude structurale directe, dans quelques cas particuliers, la présence ou l'absence de déformation ; nous avons déterminé la structure cristalline de trois phénols encombrés d'encombrements différents : deux cryptophénols (le diméthyl-2, 3 phénol et le méthyl-2 bromo-3 phénol (fig. 1a, b, p. 1) et un phénol complètement masqué (le ditertiobutyl-2, 6 paracrésol) (fig. 1g, p. 1). Les études physicochimiques sur deux de ces composés conduisent, nous l'avons vu, à des hypothèses structurales précises :

- déformation du noyau benzénique dans le cas du diméthyl-2, 3 phénol (hypothèse de Demerseman et col., 1966)

- non-coplanéité du groupement hydroxyle et du noyau benzénique dans le cas du ditertiobuty-2, 6 phénol (hypothèse de Rumpf et Lumbroso, 1950).

Le méthyl-2 bromo-3 phénol ne différant du diméthyl-2, 3 phénol que par le remplacement d'un groupement CH_3 par un atome de brome d'encombrement équivalent, doit présenter la même déformation structurale : il nous a paru intéressant de vérifier cette hypothèse.

Auteurs	Année	Sujet	Technique	Conclusions structurales
Sears et Kitchen	1949	Cryptophénols	Spectres IR	
Coggeshall et Glessner	1949	Phénols complètement masqués	Absorption UV	Absence de déformation
Rumpf et Lumbroso	1950	" " "	Moment électrique	Déformation
Herington et Kynaston	1957	Cryptophénols	Absorption UV	
Bellamy et Williams	1960	Phénols complètement masqués	Spectres IR	Absence de déformation
Ingold et Taylor	1960	" " "	Moment électrique	" " "
Puttnam	1960	Cryptophénols	Spectres IR	
Goddu	1960	" " "	" " "	
Wren et Lenthén	1961	Phénols complètement masqués	Spectres IR	Possibilité de déformation
Ingold	1961	" " "	" " "	Absence de déformation
Cohen et Jones	1963	" " "	Constantes de dissociation	Déformation improbable
Heinen	1963	" " "	" " "	
Bystrov	1963	" " "	R.M.N.	Absence de déformation
Perrin et Brondel	1965	Phénols encombrés	Conductivité spécifique	
Lamberts	1965	" " "	Mesures calorimétriques	
Takahashi et Li	1965	Phénols encombrés	R.M.N.	
Demerseman et col.	1966	" " "	Constantes d'ionisation	Déformation
Rochester	1966	" " "	Constantes d'ionisation	

TABLEAU 1 - LISTE DES PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LES PHENOLS ENCOMBRES

CHAPITRE 1

ETUDE STRUCTURALE DU DIMETHYL -2, 3 PHENOL (1)

Le diméthyl - 2, 3 phénol ou xylénol vicinal (fig. 5a) est un cryptophénol où l'encombrement se traduit, notamment, par le fait qu'il échappe à la règle d'additivité des ΔpK (Herington et Kynaston, 1957). L'étude structurale a pour but de mettre en évidence l'influence de l'encombrement sur la structure.

I - CARACTERISTIQUES CRISTALLINES

Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles parallélépipédiques transparentes de dimensions variables (fig. 5b). Ils se subliment facilement ($f = 75^\circ \text{C}$) : cette propriété a été utilisée pour purifier et faire cristalliser le produit ; pour éviter la sublimation en cours d'expérience, on enferme le cristal à étudier dans un tube en verre de Lindemann avec des débris de cristaux dont le rôle est de maintenir à l'intérieur du tube une tension de vapeur de xylénol suffisante.

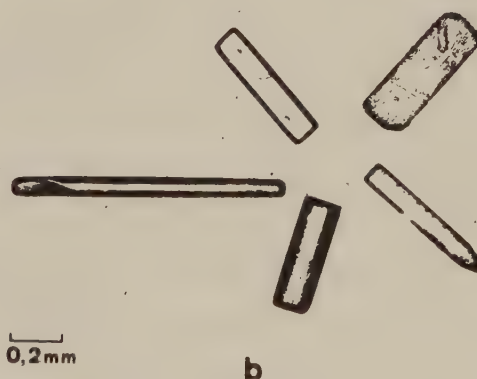
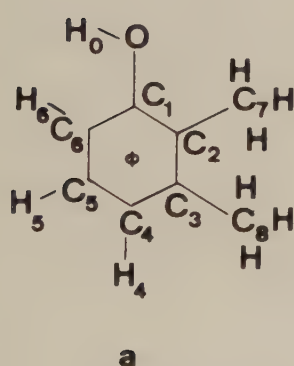


FIG. 5

a) la molécule de xylénol vicinal

b) cristaux de xylénol vicinal

Un diagramme de cristal tournant autour de l'axe d'allongement des aiguilles (axe c) et deux diagrammes de Weissenberg autour du même axe, montrent que le réseau cristallin est orthorhombique et que le cristal appartient au groupe spatial $P2_12_12_1$ n° 19 des Tables Internationales (1965, Vol. I). Ce groupe spatial est caractérisé par les absences systématiques suivantes :

$$h00 \text{ pour } h = 2n + 1$$

$$0k0 \text{ pour } k = 2n + 1$$

$$00l \text{ pour } l = 2n + 1$$

(1) Cette structure a fait l'objet des publications suivantes : Gillier-Pandraud (1965), Mazé (1966), Brusset, Gillier-Pandraud et Viossat (1967).

Les paramètres de la maille cristalline sont :

$$a = 24,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$b = 5,905 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 4,808 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Ces paramètres ont été déterminés en appliquant la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay (1932). La mesure des angles de diffraction a été faite sur des films de Weissenberg à l'aide d'un densitomètre. Les valeurs observées ont été corrigées par la méthode de Christ (1956).

Du fait de l'extrême solubilité du xylénol vicinal dans la plupart des liquides sa densité n'a pu être mesurée. Son poids spécifique calculé avec une molécule par unité asymétrique est de 1,16 g/cm³. Les hydrocarbures de composition chimique semblables ayant des poids spécifiques de cet ordre, on peut admettre qu'il y a une molécule par unité asymétrique. Cette hypothèse est vérifiée par la suite.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les mesures d'intensités ont été faites en deux temps :

1°/ Mesures photographiques, sur des diagrammes de Weissenberg, des intensités des réflexions (hk0), (hk1), (h01), au moyen d'un densitomètre.

2°/ Mesures diffractométriques des intensités I(hkl) de l'espace réciproque accessible dans les limites mécaniques de l'appareil (on trouvera en appendice [1] les caractéristiques du diffractomètre et les conditions d'utilisation).

Les mesures pour lesquelles l'erreur statistique de comptage (Arndt et Willis, 1966) est supérieure à 40 % ont été éliminées.

Pour l'ensemble de ces travaux, on a utilisé la radiation K α du cuivre.

Les mesures ont été corrigées pour les facteurs de Lorentz et de polarisation ; les mesures photographiques ont été mises à l'échelle par la méthode de Wilson. (1942).

Le coefficient linéaire d'absorption du xylénol, μ , est de 2,22 cm⁻¹ pour la radiation K α du cuivre. Les dimensions de la section des cristaux utilisés sont de l'ordre de 0,03 cm ; la valeur de μR pour un cylindre de diamètre 0,03 cm est de 0,033. Pour cette valeur de μR le facteur de transmission est 1,06 environ, quel que soit l'angle de diffraction. Il paraît donc inutile d'appliquer à ces mesures des corrections d'absorption.

Les mesures sur films ont servi à résoudre la structure et les mesures diffractométriques à l'affiner.

Résolution de la structure

La structure a été résolue par une méthode d'essai et erreur basée sur l'interprétation de la projection de Patterson obtenue parallèlement à la rangée [001].

La disposition des pics autour de l'origine de cette projection montre que l'hexagone du noyau benzénique a un côté parallèle à l'axe Ox et qu'il se projette sur le plan (001) comme le montre la figure 6.

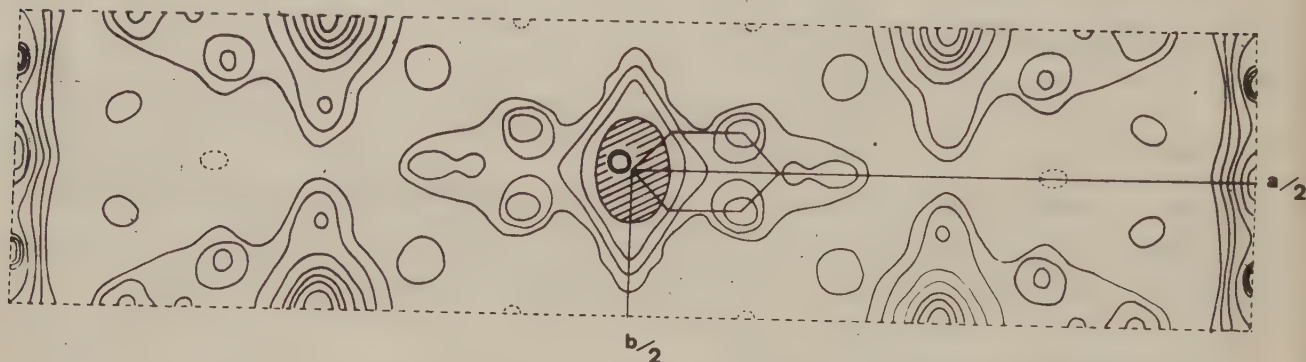
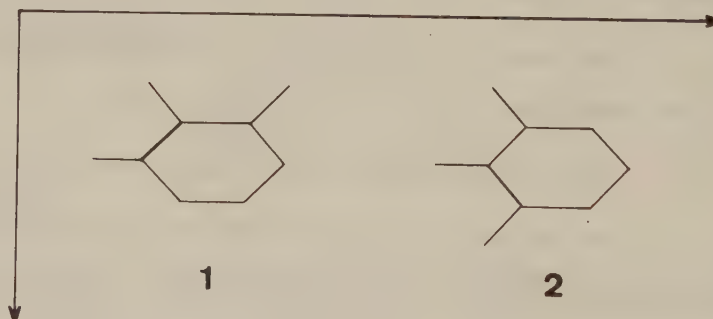


FIG. 6 - Projection de Patterson parallèlement à la rangée [001]

On constate qu'il n'y a que deux façons (non équivalentes pour la symétrie de cette projection) de disposer les groupements OH et CH_3 sur le noyau (fig. 7). Pour des raisons d'encombrement, la deuxième répartition est impossible.

FIG. 7

Dispositions possibles des groupements OH et CH_3 sur le noyau benzénique.



L'orientation de la molécule sur cette projection étant ainsi approximativement connue, les coordonnées x des atomes ont été déterminées par une méthode d'essai et erreur appliquée aux onze facteurs de structure ($h00$) observés ; la méthode utilisée consiste en l'étude des variations du facteur résiduel (R) en fonction de la translation de l'ensemble de la molécule parallèlement à la direction $\vec{Ox}$ (fig. 8).

Les coordonnées y ont été déterminées en faisant l'hypothèse de la présence d'une liaison hydrogène $OH...O$ entre deux molécules voisines (on a en effet constaté que cette liaison se forme chaque fois que cela est stériquement possible). Puisque dans

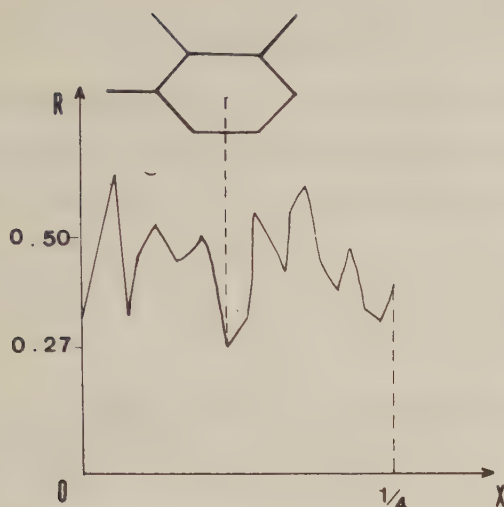


FIG. 8

Recherche de la position du noyau sur l'axe $\vec{Ox}$.

cette structure il n'y a qu'une molécule par unité asymétrique, deux molécules voisines sont nécessairement liées, soit par une translation de maille, soit par un axe de symétrie hélicoïdal. Seule l'opération de symétrie hélicoïdale suivant l'axe c peut rapprocher suffisamment deux atomes d'oxygène pour former une liaison hydrogène. Cette remarque permet de déterminer en fonction des coordonnées x, de la longueur moyenne de la liaison $OH...O$ ($2.8 \text{ \AA}$) et du paramètre de maille c, la coordonnée y de l'atome d'oxygène, puis celles des autres atomes.

Les modules des facteurs de structure $|F_c(hk0)|$, calculées avec ces coordonnées, sont en assez bon accord avec les modules des observations. Leurs phases ont servi à calculer une série densité électronique qui montre clairement la molécule (fig. 9).

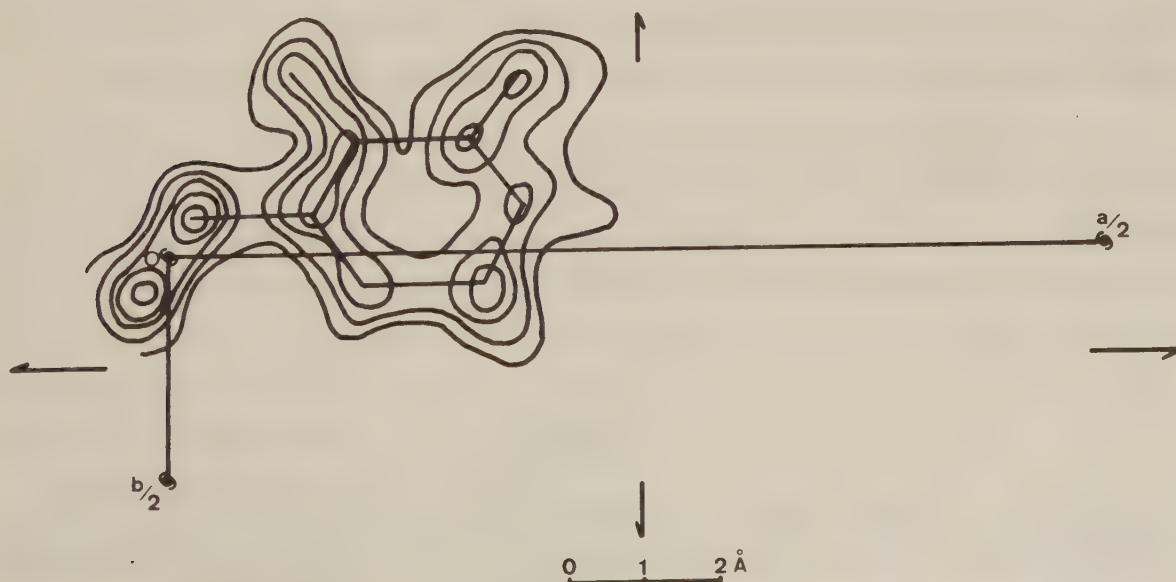


FIG. 9 - Projection de densité électronique sur le plan xOy parallèlement à l'axe $[001]$.

Les coordonnées des atomes mesurées sur cette carte et affinées par la méthode des moindres carrés donnent un facteur résiduel $R = 0,17$ sur l'ensemble des réflexions $hk0$.

Les coordonnées z ont été obtenues de la même façon que les coordonnées x , par une méthode d'essai et erreur appliquée aux réflexions $(h0l)$ intenses. Une série de Fourier calculée avec les facteurs de structure observés $F_o(h0l)$ confirme le résultat obtenu.

Un affinement partiel des coordonnées x , y , z conduit à un facteur résiduel de 0,22 pour les réflexions $h0l$ et de 0,16 pour les réflexions hkl .

Affinement de la structure au moyen de mesures diffractométriques

L'affinement de la structure a été effectué par la méthode des moindres carrés appliquée à l'ensemble des observations.

Il est apparu, en cours d'affinement, que certaines réflexions intenses avaient probablement subi une extinction considérable ; ces réflexions ont été omises des calculs suivants.

L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène et de carbone, conduit à un facteur résiduel de 0,13 ; à ce stade il semble nécessaire de tenir compte des contributions des atomes d'hydrogène aux facteurs de structure : ils représentent en effet, $1/7$ environ de la totalité des électrons de la molécule.

Détermination des coordonnées des atomes d'hydrogène

On détermine, sans difficulté, la position théorique de l'atome H_0 (fig. 5a) et des atomes d'hydrogène H_4 , H_5 , H_6 attachés au noyau, connaissant la longueur moyenne des liaisons CH et OH et les coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène. La position des atomes des groupements CH_3 varie suivant l'orientation de ces groupements.

La manipulation d'un modèle moléculaire permet de se rendre compte que, suivant leur orientation, ils ont un encombrement stérique mutuel plus ou moins important. Plusieurs orientations offrent un encombrement minimum (fig. 10). Les coordonnées des atomes d'hydrogène calculées pour ces diverses orientations et introduites

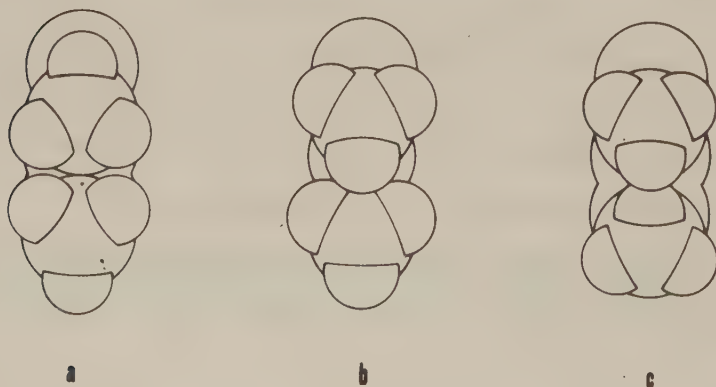


FIG. 10

Possibilités d'orientation des groupements CH_3 .

Le cas c est stériquement impossible.

dans les calculs ne donnent pas de résultat satisfaisant.

Une série différence à trois dimensions (fig. 11) a permis de localiser les atomes d'hydrogène :

les positions des maxima correspondants de cette série ont été déterminées par la méthode de Booth (1948). Ils correspondent à peu près à l'encombrement minimum (fig. 10a). D'autre part, le maximum de densité électronique correspondant à l'hydrogène phénolique ne se trouve pas dans le plan du noyau.

L'affinement des paramètres de la structure, autres que les paramètres d'agitation thermique des atomes d'hydrogène, conduit alors à un facteur résiduel final de 0,095. Les facteurs de température des atomes d'hydrogène ont été fixés à $6,0\text{\AA}^2$, valeur moyenne isotrope obtenue précédemment pour les atomes de carbone du noyau.

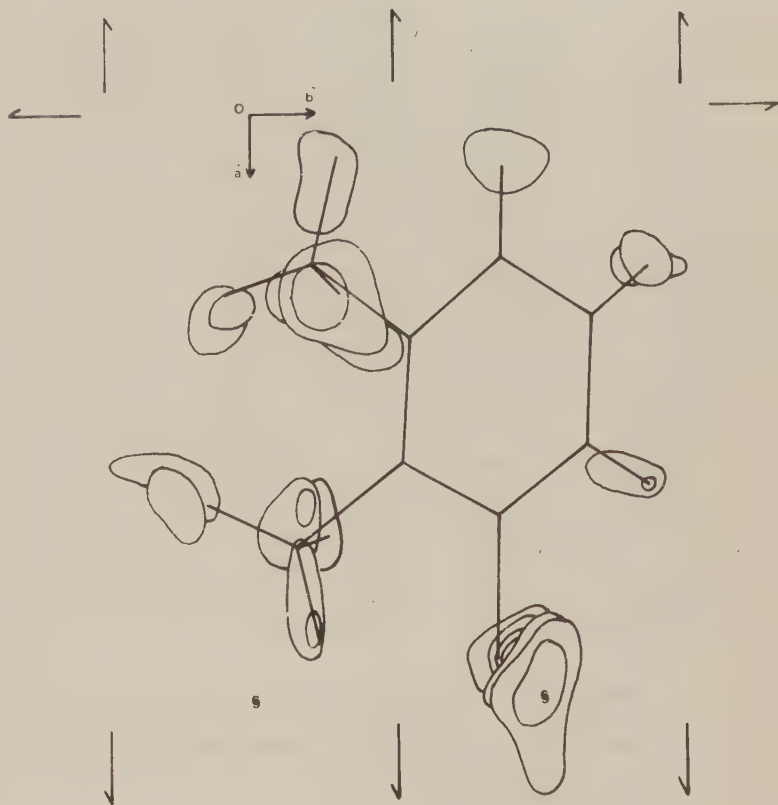


FIG. 11

Série différence composée montrant les pics attribués aux atomes d'hydrogène.

Dans ce calcul nous avons utilisé la fonction de pondération suivante proposée par Cruickshank (1961) :

$$\omega = \frac{1}{2A + F_0 + 2F_0^2/B}$$

où A et B sont respectivement les valeurs minima et maxima des modules facteurs de structure observés. Le facteur résiduel pondéré

$$R = \sqrt{(\sum \omega (|F_o| - k|F_c|)^2) / \sum \omega F_o^2}$$

est 0,090. Les valeurs finales des paramètres se trouvent dans le tableau II. La liste des modules des facteurs de structure observés et calculés est donnée en appendice (appendice II p.56).

ATOME	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
O	.7304	.4058	.2772	.0012	.0466	.0589	-.0009	-.0001	-.0023
C ₁	.6739	.4194	.2434	.0012	.0301	.0461	-.0006	.0002	.0010
C ₂	.6500	.2657	.0662	.0018	.0249	.0404	-.0003	.0005	.0014
C ₃	.5937	.2828	.0215	.0018	.0326	.0459	-.0012	-.0010	.0030
C ₄	.5642	.4475	.1595	.0015	.0420	.0646	.0003	-.0005	.0015
C ₅	.5893	.5948	.3403	.0019	.0381	.0733	.0014	.0005	-.0087
C ₆	.6444	.5830	.3848	.0019	.0300	.0588	-.0002	.0006	-.0089
C ₇	.6834	.0881	-.0824	.0023	.0317	.0681	.0007	.0014	-.0097
C ₈	.5641	.1219	-.1704	.0026	.0470	.0650	-.0037	-.0026	-.0032
H ₀	.7423	.4608	.4312	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{7,1}	.6625	-.0614	-.0336	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{7,2}	.7194	.0920	.0009	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{7,3}	.6750	.0500	-.2140	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{8,1}	.5784	-.0496	-.1052	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{8,2}	.5748	.1291	-.3730	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H _{8,3}	.5184	.1871	-.1775	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H ₄	.5247	.4418	.0634	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H ₅	.5695	.7204	.4678	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000
H ₆	.6618	.6697	.5177	.0025	.0430	.0649	.0000	.0000	.0000

TABLEAU II. Valeurs finales des coordonnées des atomes (en fractions de maille) et des coefficients de température anisotropes intervenant dans l'expression des facteurs de structure calculés :

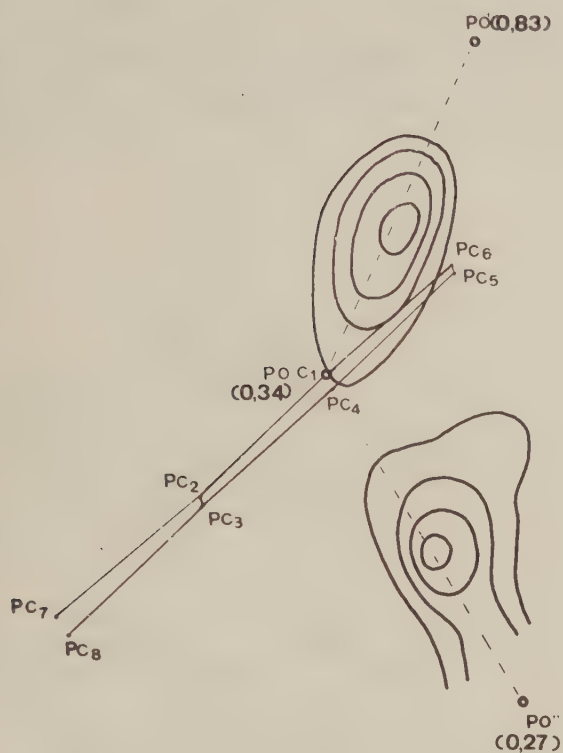
$$F_c(hkl) = \sum_j f_j e^{-(B_{11} h^2 + B_{22} k^2 + B_{33} l^2 + B_{12} hk + B_{13} hl + B_{23} kl) + 2\pi i (hx + ky + lz)}$$

De nouvelles séries différence, calculées dans les plans présumés des atomes d'hydrogène des groupements méthyle et hydroxyle, montrent clairement l'orientation des groupements méthyle et la position de l'hydrogène phénolique (fig. 12). Celui-ci se trouve approximativement dans l'axe de la liaison hydrogène OH...O' et hors du plan du noyau, ce qui est en accord avec l'observation faite plus haut.

III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les valeurs des distances et des angles de la structure (fig. 13, 14, 15, 16 - Tableau III) ainsi que leurs écarts type ont été calculés au moyen des résultats du dernier cycle d'affinement ; suivant les critères de confiance établis par Cruickshank (1949), seuls les écarts supérieurs à trois fois l'écart type estimé sont considérés comme significatifs.

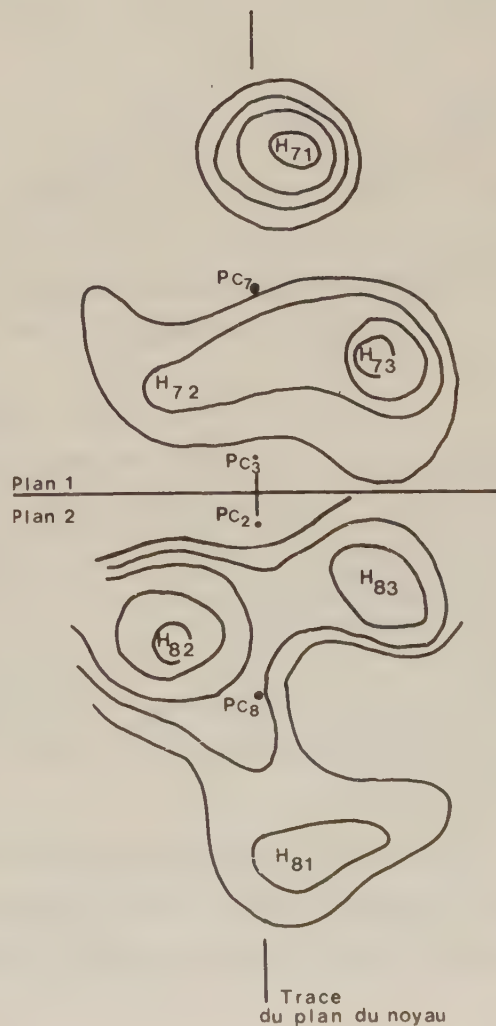
Fig. 12 - Sections de densité électronique (série différence) dans les plans des atomes d'hydrogène des groupements OH et CH₃. Les courbes de niveau sont tracées à des intervalles de 0,05^{e/A} en commençant par le niveau 0,10^{e/A}, PO, PC₁ etc... sont les projections sur ces plans des atomes O₁, C₁ etc....



a) Section dans le plan perpendiculaire à la liaison C₁O et à une distance de 0,34Å de l'atome d'oxygène (dans le sens $\vec{C_1O}$). L'équation du plan est : $0,993x - 0,060y - 0,117z = 18,33$ (1) O' et O'' sont les atomes liés à O par une liaison hydrogène. Les distances, en Angströms, de O, O' et O'' au plan sont indiquées entre parenthèses.

b) Sections dans les plans perpendiculaires aux liaisons C₂ - C₇ (plan 1) et C₃ - C₈ (plan 2) à des distances de 0,34Å de C₇ et C₈ respectivement. Ces plans ont pour équations :

$$\begin{aligned} \text{Plan 1} \quad & 0,554x - 0,695y - 0,490z = 9,50 \\ \text{Plan 2} \quad & 0,457x + 0,640y + 0,620z = 5,95 \end{aligned}$$



(1) Dans les équations de plans x, y et z sont exprimés en Angströms

Distances et angles intramoléculaires (fig. 13)

On constate que la longueur moyenne de la liaison C-C du cycle benzénique ($1,384 \text{ \AA}$) est inférieure à celle du benzène ($1,394$) (Cox et col., 1958). Ceci est probablement dû à l'agitation thermique importante dont on n'a pas tenu compte dans les calculs de longueurs et d'angles de liaisons. En effet, une agitation thermique essentiellement composée d'oscillations autour du centre de gravité de la molécule, a pour conséquence de rapprocher de ce centre les maxima apparents de densité électronique.

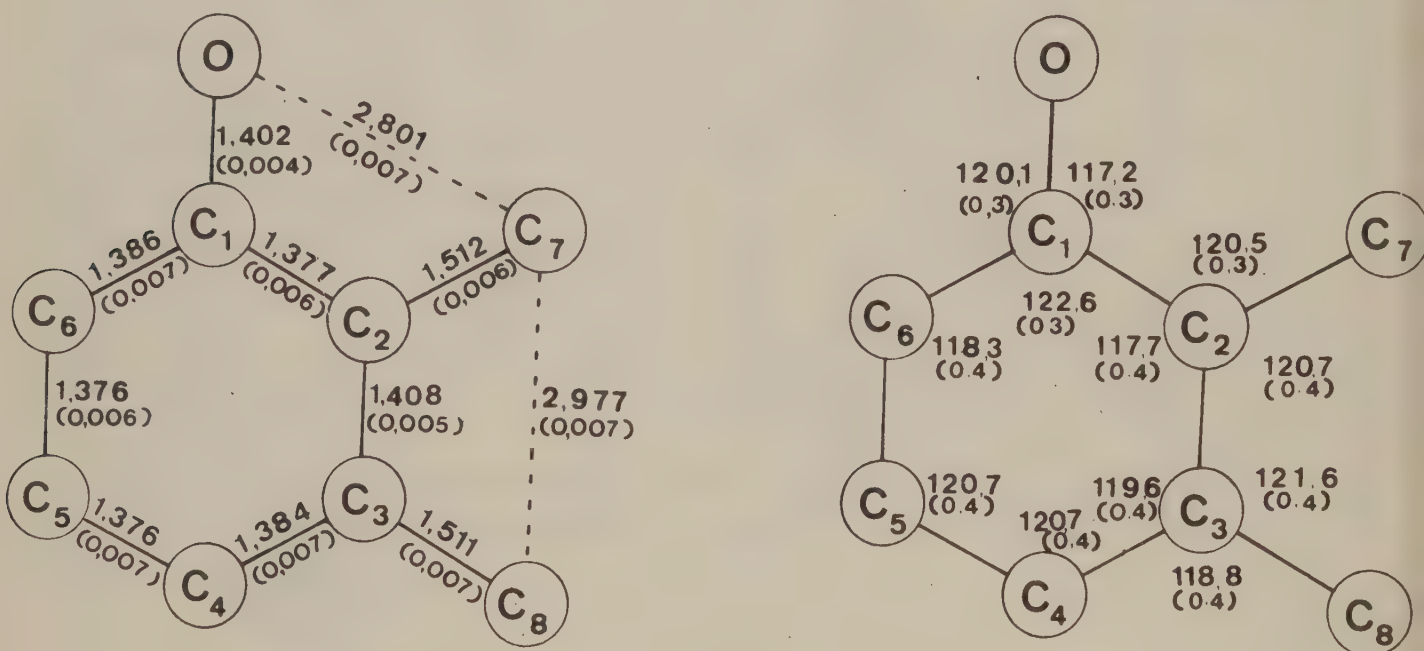


FIG. 13 - Distances interatomiques ($\text{\AA}$) et angles des liaisons. Entre parenthèses se trouvent les écarts types estimés.

La liaison C_2C_3 , plus longue de $0,024 \text{ \AA}$ que la moyenne des autres liaisons du cycle, dénote une déformation importante du noyau benzénique. Les longueurs des liaisons C_2C_7 et C_3C_8 plus courtes que la liaison C-C aliphatique indiquent une interaction d'hyperconjugaison entre le noyau et les groupements méthyle (Becker, 1953). Par contre, la longueur de la liaison O-C₁ ($1,402 \text{ \AA}$) se rapproche plus de la longueur d'une liaison simple ($1,43 \text{ \AA}$) que de celle d'une liaison conjuguée ($1,36 \text{ \AA}$) (Pauling, 1960). Les angles en C₁ et C₂ diffèrent, de façon significative, de 120° , angle théorique entre les liaisons des carbones aromatiques. Cet écart correspond à l'accroissement de longueur de la liaison C_2-C_3 (fig. 14).

Les distances intramoléculaires OC₇ et OH₇ (de $2,80$ et $2,29 \text{ \AA}$ respectivement) sont inférieures aux distances normales de van der Waals ($3,40$ et $2,60 \text{ \AA}$ respectivement). On trouve des distances du même ordre entre groupements hydroxyle et méthyle adjacents

sur un noyau dans d'autres composés, notamment dans le thymilidate de calcium ($C...O = 2,90 \text{ \AA}$) et dans l'acide 1, 3, 7, 9 - tétraméthylurique ($C...O = 2,87 \text{ \AA}$). Comme l'a fait remarquer J. Sutor (1963), de telles distances indiquent probablement la présence d'une liaison hydrogène $CH...O$.

La distance $C_7...C_8$ ($2,98 \text{ \AA}$) inférieure à la distance normale de van der Waals ($4,0 \text{ \AA}$) n'est pas significative compte tenu du fait que les groupements méthyle sont orientés de façon à offrir le minimum d'encombrement.

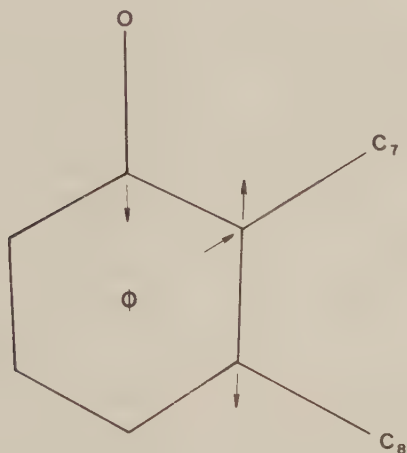


FIG. 14

Déformation du noyau benzénique.

Pour plus de clarté les déformations ont été amplifiées.

Plan de la molécule

L'atome d'oxygène s'écarte du meilleur plan (plan des moindres carrés) passant par les six atomes de carbone du noyau. Les distances des autres atomes à ce plan ne sont pas significatives (Tableau III). On note, toutefois, que celui qui s'en écarte le plus est l'atome C_8 et que les atomes O et C_3 se trouvent de part et d'autre de ce plan.

Distances intermoléculaires (fig. 15, 16)

La distance intermoléculaire $O...O'$ ($2,82 \text{ \AA}$) entre deux atomes d'oxygène liés par l'axe hélicoïdal et la disposition des atomes d'hydrogène (fig. 12a) indiquent la présence d'une liaison hydrogène $OH...O'$ conformément à l'hypothèse faite au début. Cette liaison est approximativement linéaire ($OHO' = 178^\circ$). C'est une liaison longue, donc faible, ce qui est compatible avec la diminution de conjugaison observée entre l'hydroxyle et le noyau benzénique. Ces valeurs sont comparables à celles qu'on trouve dans l'hydroquinone γ (Maartmann-Moe, 1966) : là les longueurs des liaisons $OH...O'$ formées sont de $2,33$ et $2,34 \text{ \AA}$ en accord avec les longueurs de liaison CO de $1,394$ et $1,392$ respectivement qui montrent une diminution de conjugaison entre les noyaux et les groupements OH.

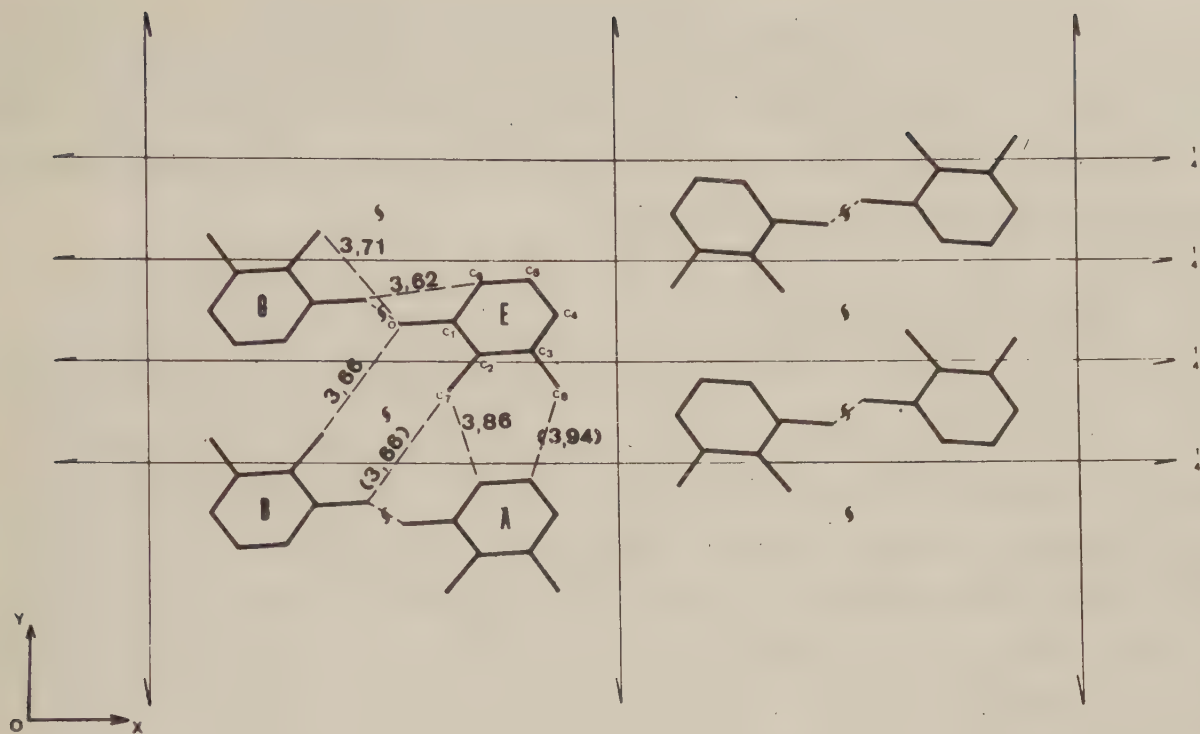
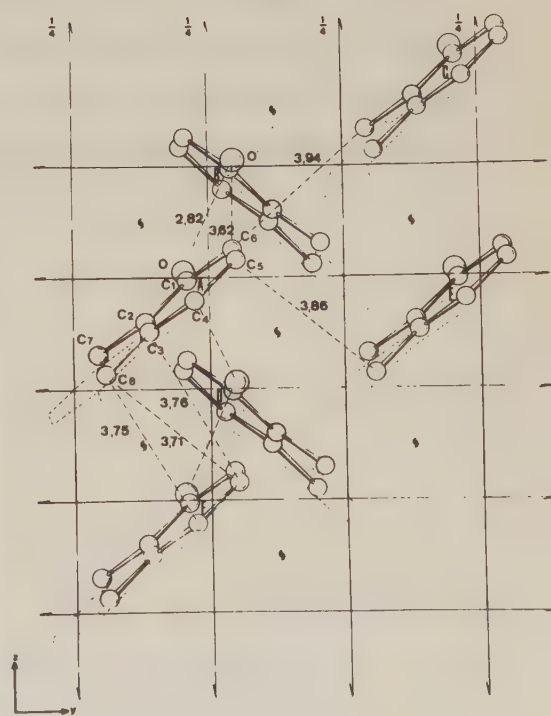


FIG. 16

a) Assemblage des molécules de xylénol dans le cristal, vu parallèlement à l'axe c. Les valeurs entre parenthèses sont les distances de la molécule A à la molécule qui se déduit de la molécule indiquée par une translation $-c$

b) Empilement des molécules le long des axes hélicoïdaux parallèles à c vu parallèlement à l'axe a. La distance du plan des molécules A, C au plan des molécules E, F est de 3,65 Å. Les molécules B, C, D, E, F et G se déduisent de la molécule A au moyen des relations :

Molécule	Coordonnées			Élément de symétrie
A	X	Y	Z	
B	$\frac{1}{2} - X$	$-Y$	$Z + \frac{1}{2}$	axe hélicoïdal parallèle à c
C	X	Y + 1	Z + 1	translations b + c
D	$\frac{1}{2} - X$	$-Y$	$Z - \frac{1}{2}$	axe hélicoïdal parallèle à c
E	X	Y + 1	Z	translation b
F	X	Y	Z - 1	translation -c
G	$\frac{1}{2} - X$	$-Y + 1$	$Z + \frac{1}{2}$	axe hélicoïdal parallèle à c



Ces résultats concordent, dans les limites d'erreur estimée, avec ceux obtenus par Brusset, Pandraud et Viossat (1967), mais sont plus précis. Ceci est vraisemblablement dû au fait que nous avons utilisé un plus grand nombre d'observations (726 comparé à 350 environ) et tenu compte dans les calculs de l'anisotropie de l'agitation thermique et de la contribution des atomes d'hydrogène.

DISCUSSION DES RESULTATS

Les déformations observées (longueur de la liaison C_2C_3 , angles des liaisons en C_1 et C_2 , non planéité de la molécule) ont toutes pour effet d'éloigner le carbone C_7 des atomes O et C_8 (fig. 14). L'hypothèse faite par Demerseman et col. (1966) est vérifiée, mais pas de la façon prévue par ces auteurs : l'éloignement des carbones C_7 , C_8 et de l'oxygène n'est pas simplement dû à une ouverture angulaire des liaisons en C_2 et C_3 mais à une déformation du noyau. Il est remarquable, cependant, que le noyau reste plan. D'autre part, la longueur de la liaison OC_1 semble indiquer une forte diminution de la conjugaison entre le noyau aromatique et le groupement hydroxyle ; cette diminution de conjugaison est en accord avec la position hors du plan du noyau des atomes d'oxygène et d'hydrogène phénoliques et avec la longueur de la liaison hydrogène.

L'une des hypothèses de Puttnam (1960) sur la non-coplanéité du groupement hydroxyle et du noyau aromatique se trouve donc vérifiée. Par contre les conclusions, tout à fait opposées, de Bellamy et Williams (1960 a) s'avèrent, dans ce cas précis, inexactes ; il faut noter toutefois que leurs travaux portent sur des phénols à l'état liquide ou en solution, tandis que les nôtres portent sur des cristaux ; il est possible que la coplanéité de l'hydroxyle et du noyau soit réalisée à l'état liquide ou en solution ou contrairement à l'état solide, les atomes n'ont pas à faire face simultanément à des exigences d'encombrement interne, de liaison hydrogène et de compacité structurale.

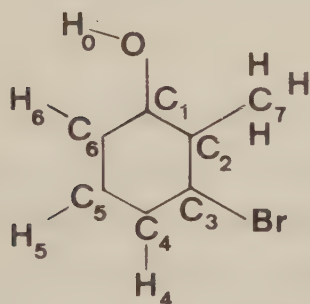
CHAPITRE 2

ETUDE STRUCTURALE DU METHYL-2 BROMO-3 PHENOL

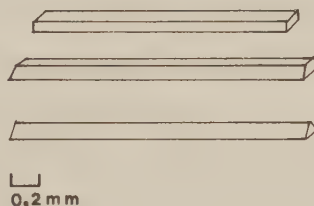
Le méthyl-2 bromo-3 phénol (fig. 17a) ne diffère du xylénol vicinal que par le remplacement d'un groupement méthyle par un atome de brome. Ces deux groupements ayant à peu près le même volume, il a paru intéressant de déterminer les conséquences structurales de ce remplacement.

I - CARACTERISTIQUES CRISTALLINES

Les cristaux se présentent sous forme de fines aiguilles de section carrée ou prismatique (fig. 17b) ; ils se subliment facilement (point de fusion : 94°C) ; pour éviter la sublimation en cours d'expérience, les cristaux utilisés ont été scellés dans des tubes en verre de Lindemann.



a



b

FIG. 17

- a) la molécule de méthyl-2 bromo-3 phénol
- b) formes des cristaux de méthyl-2 bromo-3 phénol

Ces cristaux appartiennent au groupe spatial orthorhombique $\text{Pna}2_1$, n° 33 des Tables Internationales (1965, Vol. I) pour lequel les extinctions systématiques sont :

Réflexions $(0, k, l)$ absentes pour $k + l = 2n + 1$

Réflexions $(h, 0, l)$ absentes pour $h = 2n + 1$

Comme pour le xylénol vicinal, les paramètres de la maille cristalline ont été déterminés par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay (1932).

$$a = 12,126 \pm 0,010 \text{ \AA}$$

$$b = 12,436 \pm 0,010 \text{ \AA}$$

$$c = 4,668 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Les volumes de la maille et d'une molécule étant peu différents de ceux du xylénol, on en déduit qu'il y a quatre molécules par maille, donc une molécule par unité

asymétrique.

Ces caractéristiques montrent que les cristaux de xylénol et de méthyl-2 bromo-3 phénol ne sont pas isotypes, contrairement à ce qu'on pouvait attendre du fait de la similitude des molécules.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

II a - Mesure des intensités

Les intensités diffractées en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ont été enregistrées photographiquement par la méthode de Weissenberg, mesurées au moyen d'un densitomètre et corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption : en effet la valeur du coefficient linéaire d'absorption est de $76,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la radiation $K\alpha$ du cuivre, et pour un cylindre de 0,08 mm de diamètre (correspondant aux dimensions du cristal de section carrée utilisé), le facteur de correction varie de 1,65 à 1,59 lorsque l'angle de diffraction varie de 0 à 180° .

Les mesures ont été mises approximativement à l'échelle absolue par la méthode de Wilson (1942).

II b - Solution de la structure

Nous avons résolu la structure par la méthode de l'atome lourd en projection.

Sur la projection de Patterson obtenue parallèlement à l'axe $[001]$ (fig. 18) paraissent clairement les pics brome-brome et les pics brome-molécule. La molécule apparaît sur la projection de Fourier calculée avec les modules des observations et les phases des contributions de l'atome de brome aux rayons diffractés (fig. 19). Les coordonnées x et y des atomes relevées sur cette projection ont été affinées par la méthode des moindres carrés appliquée aux réflexions $(h, k, 0)$.

Pour le groupe spatial $Pna2_1$, la position de l'origine suivant l'axe c n'est pas "fixée" par la symétrie : nous l'avons choisie de façon que la cote de l'atome de brome soit nulle. Les cotes z des autres atomes ont été calculées à partir des longueurs probables des liaisons interatomiques et de leurs longueurs observées sur la projection xOy .

II c - Affinement des paramètres de la structure

Nous avons affiné les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope par la méthode des moindres carrés au moyen de l'ensemble des observations. Lorsque le facteur résiduel a atteint 0,11 les atomes d'hydrogène ont été introduits dans les calculs en respectant les angles de valence et les longueurs de liaison généralement observés. Le groupement méthyle a été orienté dans la position où les atomes d'hydrogène sont écartés au maximum de l'atome de brome ; on constate que cette orientation

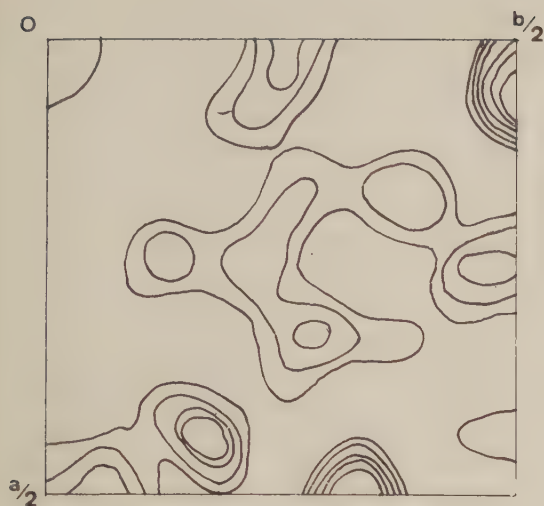


FIG. 18

Projection de Patterson sur le plan xOy , parallèlement à la rangée $[001]$

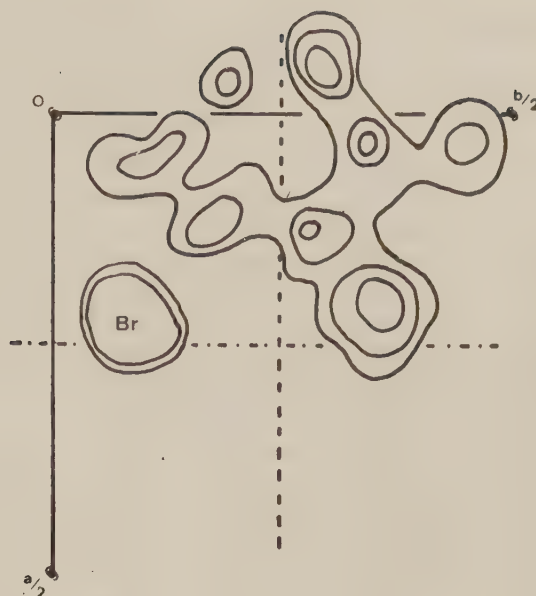


FIG. 19

Projection de densité électronique sur le plan xOy , parallèlement à la rangée $[001]$ calculée au moyen des phases des contributions de l'atome de brome.

est la même que celle observée dans le xylénol vicinal.

L'affinement des paramètres des atomes autres que les atomes d'hydrogène, conduit à un facteur résiduel de 0,09. Pour ce dernier affinement nous avons utilisé un programme qui ne tient pas compte des "interactions" entre les atomes et entre les paramètres de position et de température et nous avons pondéré les observations au moyen de la fonction de pondération utilisée pour le xylénol et décrite précédemment.

Le facteur résiduel "pondéré" est de 0,12. Les valeurs finales des paramètres atomiques sont données dans le tableau IV. On trouvera en appendice la liste des facteurs de structure observés et calculés (appendice III p.58).

III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les résultats du dernier cycle d'affinement ont servi à calculer les valeurs des distances et des angles dans la structure ainsi que leurs écarts type.

Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires (fig. 20 - tableau V)

Les longueurs des liaisons C-C aromatiques et C-Br ne diffèrent pas, de façon significative, des valeurs habituelles (1,394 et 1,91 Å respectivement). L'écart entre

ATOME	X	Y	Z	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
Br	.2241	.0857	.0000	.0086	.0062	.0523	.0018	.0042	.0002
O	.0396	.4529	.2626	.0100	.0033	.0332	.0017	.0037	.0031
C ₁	.0399	.3409	.2902	.0068	.0035	.0348	-.0005	-.0037	.0018
C ₂	.1211	.2846	.1420	.0061	.0038	.0212	.0011	-.0001	.0020
C ₃	.1175	.1742	.1805	.0070	.0046	.0107	.0003	-.0027	.0005
C ₄	.0387	.1214	.3403	.0087	.0040	.0443	.0006	-.0021	-.0038
C ₅	-.0387	.1805	.4902	.0054	.0073	.0425	-.0013	.0030	.0028
C ₆	-.0396	.2942	.4732	.0069	.0061	.0442	-.0004	.0056	-.0065
C ₇	.2058	.3425	-.0256	.0075	.0048	.0480	-.0016	.0056	-.0001
H ₀	.0270	.4878	.3851	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H ₄	.0401	.0401	.3714	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H ₅	-.0992	.3353	.5800	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H ₆	-.0973	.1427	.6170	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H _{7,1}	.1924	.4314	-.0233	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H _{7,2}	.2020	.3132	-.0248	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000
H _{7,3}	.2862	.3248	.0584	.0058	.0061	.0409	.0000	.0000	.0000

TABLEAU IV - Méthyl-2 bromo-3 phénol. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique des atomes.

TABLEAU V

Distances intramoléculaires et angles des liaisons. Les écarts types estimés, indiqués entre parenthèses, sont exprimés en millièmes d'Angström pour les distances et en degrés pour les angles.				
Distances			Angles	
O - C ₁	1,399 Å	(16)	O C ₁ C ₂	117,1° (1,3)
C ₁ - C ₂	1,392	(22)	O C ₁ C ₆	117,5 (1,3)
C ₂ - C ₃	1,385	(20)	C ₆ C ₁ C ₂	125,2 (1,2)
C ₃ - C ₄	1,378	(24)	C ₁ C ₂ C ₃	114,2 (1,3)
C ₄ - C ₅	1,382	(24)	C ₂ C ₃ C ₄	124,4 (1,4)
C ₅ - C ₆	1,416	(20)	C ₃ C ₄ C ₅	119,3 (1,3)
C ₆ - C ₁	1,413	(22)	C ₄ C ₅ C ₆	120,0 (1,3)
C ₃ - Br	1,896	(15)	C ₅ C ₆ C ₁	116,0 (1,3)
C ₂ ... O	2,784	(21)	C ₁ C ₂ C ₇	120,6 (1,2)
C ₂ ... Br	3,204	(14)	C ₇ C ₂ C ₃	120,5 (1,3)
liaison C-C aromatique			C ₂ C ₃ Br	119,7 (1,1)
moyenne : 1,394 Å	(15)		Br C ₃ C ₄	115,8 (1,1)

la valeur normale de la liaison C-O ($1,360 \text{ \AA}$) et la valeur observée ($1,399 \text{ \AA}$) est tout juste significatif et montre qu'il y a une diminution de conjugaison entre le noyau aromatique et le groupement OH. La liaison $C_2 C_7$, plus courte que la normale ($1,54 \text{ \AA}$) indique un effet d'hyperconjugaison.

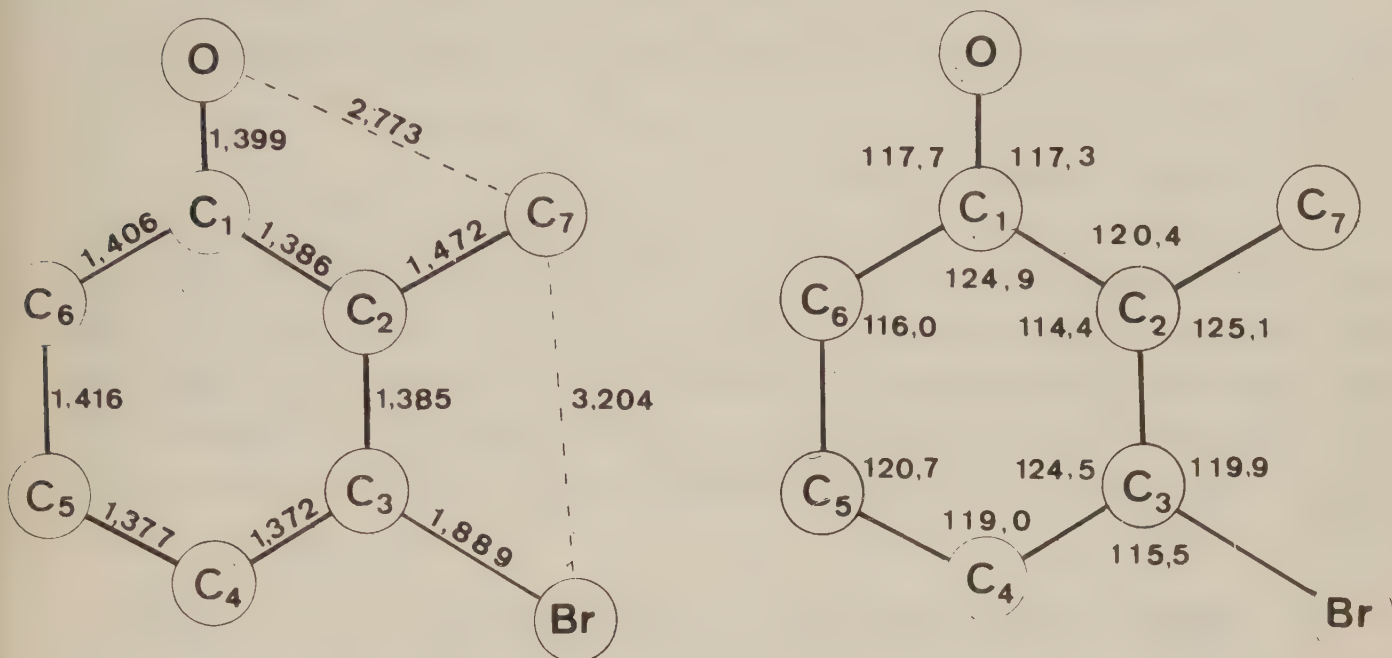


FIG. 20 - Distances intramoléculaires et angles des liaisons.

Les angles des liaisons aromatiques en C₁, C₂, C₃ et C₆ ($125,2^\circ$, $114,2^\circ$, $124,4^\circ$ et $116,0^\circ$ respectivement) diffèrent considérablement de la valeur théorique de 120° . La déformation en C₂, la plus importante, a pour effet de repousser l'atome de carbone du groupement méthyle vers l'extérieur du noyau. Les déformations en C₁, C₃ et C₆ paraissent être un contrecoup de la déformation en C₂. La différence entre les angles C₁ C₂ C₇ et C₃ C₂ C₇ d'une part et entre C₂ C₃ Br et Br C₃ C₄ d'autre part semble être due à une répulsion supplémentaire entre l'atome de brome et le groupement méthyle (fig. 21).

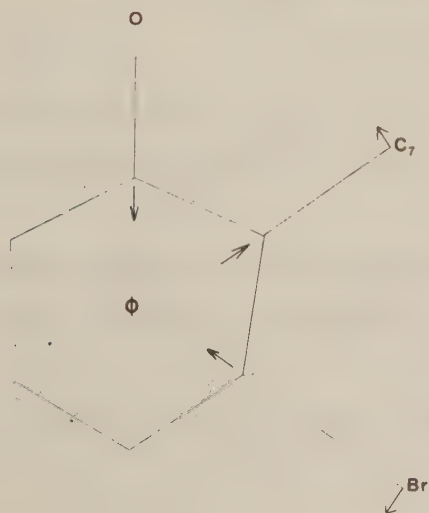


FIG. 21

Méthyl-2 bromo-3 phénol.

Schéma de la déformation angulaire de la molécule.

La distance C_7Br ($3,20 \text{ \AA}$), bien inférieure à la distance normale de van der Waals ($4,0 \text{ \AA}$), ne peut s'expliquer par la proximité des liaisons covalentes C_2C_7 et C_3Br et semble indiquer une interaction entre l'atome de Brome et le groupement méthyle.

Si l'orientation donnée au groupement méthyle est exacte, la distance OC_7 ($2,77 \text{ \AA}$) pourrait, de même que dans le xylénol vicinal, être due à la présence d'une liaison $O...HC$.

Plan de la molécule (tableau VI)

Les atomes Br et C_7 s'écartent du meilleur plan passant par les six atomes du noyau, mais se trouvent du même côté du plan. Ceci nous a conduit à calculer le meilleur plan passant par les atomes Br, C_7 , O, C_1 , C_2 , C_3 et C_4 : les seules distances à ce plan qui soient significatives sont celles des atomes C_5 et C_6 . De même C_2 , C_3 , C_7 et Br s'écartent du meilleur plan des atomes O, C_1 , C_4 , C_5 et C_6 . Il semble que la molécule soit contenue dans deux plans qui se coupent suivant $O-C_1...C_4$ et faisant entre eux un angle de $3,6^\circ$.

Distances intermoléculaires (fig. 22 - Tableau VII)

La distance intermoléculaire de $2,78 \text{ \AA}$ entre deux atomes d'oxygène liés par l'axe hélicoïdal indique la présence d'une liaison hydrogène $OH...O$. L'angle $C_1O^A O^B$ (fig. 22) est de $119,6^\circ$ et la distance de O^B au plan du noyau A est de $1,28 \text{ \AA}$. La liaison $O^A...O^B$ fait un angle de 28° avec le plan de la molécule : en admettant que l'hydrogène phénolique se trouve dans ce plan et à une distance $1,01 \text{ \AA}$ de l'atome d'oxygène, l'angle $O^A H O^B$ est, au mieux, de $136,5^\circ$; un tel écart à la linéarité de la liaison hydrogène est fort peu probable ; il est plus plausible d'admettre que l'atome d'hydrogène ne se trouve pas dans le plan du noyau. Ceci implique une diminution de conjugaison entre le groupement hydroxyle et le cycle benzénique qui est effectivement observée.

Les autres distances interatomiques sont normales.

La projection de la molécule sur le plan de celle qui s'en déduit par une translation d'axe c montre qu'il n'y a probablement pas de liaison dirigée due aux électrons π du noyau benzénique (fig. 23).

Le cristal est donc formé de chaînes de molécules dont la cohésion interne est assurée par des liaisons hydrogène et assemblées par des liaisons de van der Waals.

DISCUSSION DES RESULTATS

Par rapport au phénol, la molécule de méthyl-2 bromo-3 phénol est déformée de trois façons :

- 1°/ Allongement de la liaison C-O

FIG. 22 - Méthyl-2 bromo-3 phénol. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å.

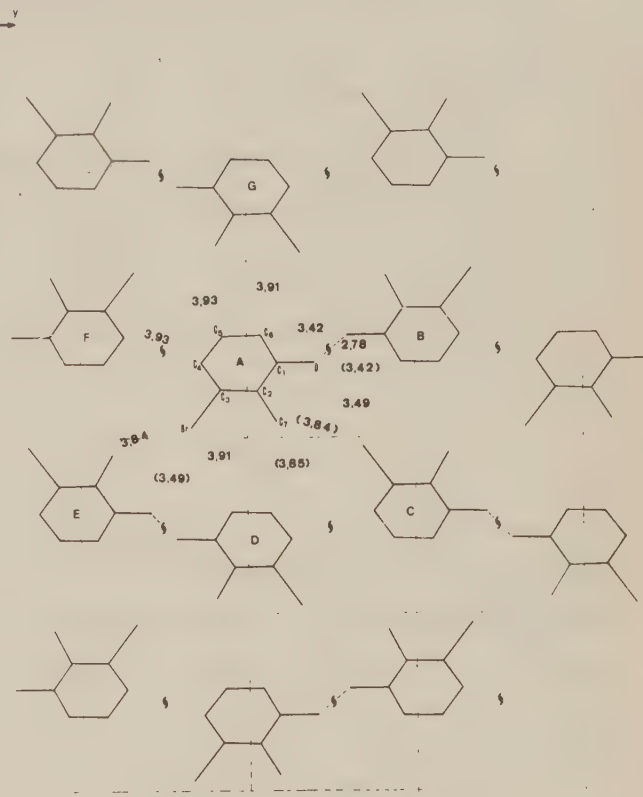
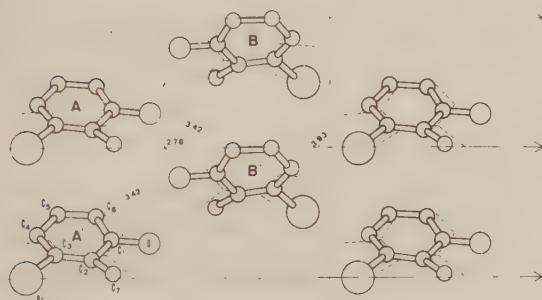
Les molécules B,C,D,E,F et G se déduisent de la molécule A au moyen des relations suivantes :

Molécule	-A	B	C	D	E	F	G
X	X	-X	$\frac{1}{2} - X$	$\frac{1}{2} + X$	$\frac{1}{2} - X$	-X	$X - \frac{1}{2}$
Y	Z	$1 - Y$	$\frac{1}{2} + Y$	$\frac{1}{2} - Y$	$Y - \frac{1}{2}$	-Y	$\frac{1}{2} - Y$
Z	Z	$\frac{1}{2} + Z$	$\frac{1}{2} + Z$	Z	$\frac{1}{2} + Z$	$\frac{1}{2} + Z$	Z

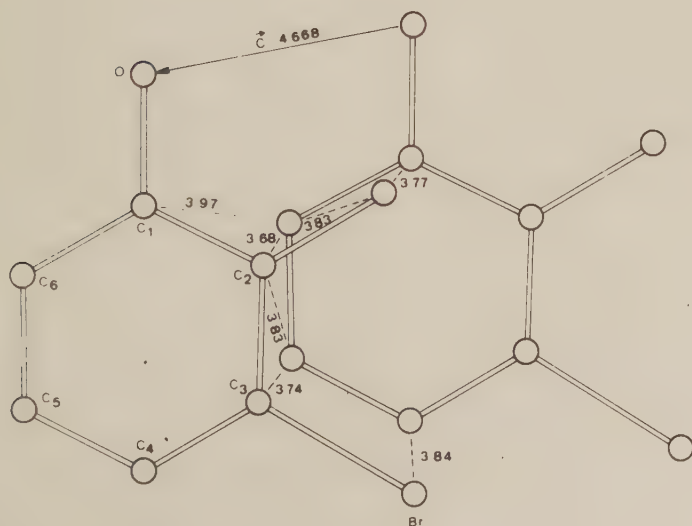
De façon générale, la molécule M' se déduit de la molécule M par une translation -c.

a) Structure vue parallèlement à l'axe c. →

Les valeurs entre parenthèses sont les distances de la molécule A à la molécule qui se déduit de la molécule indiquée par une translation -c.



b) Structure vue parallèlement à l'axe a. ↑



← FIG. 23

Projection d'une molécule sur le plan de celle qui s'en déduit par une translation d'axe c. La distance entre les meilleurs plans est de 3,66 Å.

2°/ Déformation des angles de valence diminuant l'encombrement mutuel des substituants.

3°/ Non-planéité de la molécule.

Ces déformations sont comparables à celles qu'on observe dans le xylénol vicinal, mais diffèrent un peu par le détail : la déformation angulaire est ici plus marquée ce qui pourrait s'expliquer par l'encombrement de l'atome de brome, plus important que celui d'un groupement méthyle. De plus l'absence de planéité de la molécule, consiste dans le cas présent, en une sorte de cassure le long de l'axe C-O. Cette cassure ne diminue pas l'encombrement mutuel des substituants et pourrait être due à l'encombrement des molécules voisines.

Nous verrons que la déformation angulaire des liaisons est probablement due à l'encombrement stérique, et que c'est un phénomène général.

TABLEAU VI

Equations des meilleurs plans			
I Plan passant par les six atomes du noyau : $0,6152x + 0,0649y + 0,7857z = 1,657$			
II Plan passant par les atomes Br O C ₁ C ₂ C ₃ C ₄ C ₇ : $0,5870x + 0,0703y + 0,8065z = 1,6655$			
III Plan passant par les atomes O C ₁ C ₄ C ₅ C ₆ : $0,6365x + 0,0638y + 0,7686z = 1,6147$			
DISTANCES DES ATOMES AUX MEILLEURS PLANS			
ATOME	PLAN I	PLAN II	PLAN III
Br	0,084 (0,002)	0,005 (0,002)	0,183 (0,002)
O	-0,032 (0,014)	0,001 (0,014)	-0,007 (0,014)
C ₁	-0,019 (0,015)	0,010 (0,015)	0,005 (0,015)
C ₂	-0,002 (0,017)	-0,019 (0,017)	0,056 (0,016)
C ₃	0,022 (0,015)	0,003 (0,015)	0,078 (0,015)
C ₄	-0,021 (0,019)	-0,002 (0,019)	0,002 (0,019)
C ₅	-0,001 (0,022)	0,063 (0,022)	-0,011 (0,021)
C ₆	0,021 (0,021)	0,091 (0,022)	0,011 (0,021)
C ₇	0,062 (0,023)	0,003 (0,026)	0,154 (0,023)

TABLEAU VII

Méthyl-2 bromo-3 phénol. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. Les exposants des atomes indiquent les molécules auxquelles ils appartiennent ; la notation utilisée est celle de la figure 22. Les valeurs des écarts types estimés (exprimés en centièmes d'Angströms) sont indiquées entre parenthèses.

Br ^A ... C ₆ ^D	3,91 Å (2)	O ^A ... O ^B	2,78 Å (1)	C ₁ ^A ... O ^{B'}	3,68 Å (2)
Br ^A ... C ₇ ^E	3,84 (2)	A ^A ... C ₆ ^{B'}	3,42 (2)	C ₁ ^A ... O ^B	3,52 (2)
Br ^A ... C ₇ ^{E'}	3,98 (2)	O ^A ... Br ^C	3,49 (1)	C ₁ ^A ... C ₆ ^{A'}	3,98 (3)
Br ^A ... O ^{E'}	3,49 (1)	O ^A ... C ₁ ^{B'}	3,52 (2)	C ₂ ^A ... C ₅ ^{A'}	3,83 (3)
Br ^A ... C ₄ ^{A'}	3,84 (2)	O ^A ... C ₁ ^B	3,68 (2)	C ₂ ^A ... C ₆ ^{A'}	3,68 (3)
C ₃ ^A ... C ₅ ^{A'}	3,74 Å (3)	C ₇ ^A ... Br ^C	3,98 Å (2)		
C ₄ ^A ... C ₄ ^F	3,93 (3)	C ₇ ^A ... Br ^{C1}	3,84 (2)		
C ₄ ^A ... C ₄ ^{F'}		C ₇ ^A ... C ₅ ^D	3,93 (3)		
C ₅ ^A ... C ₇ ^G	3,93 (3)	C ₇ ^A ... C ₅ ^{D'}	3,85 (3)		
C ₆ ^A ... Br ^G	3,91 (2)	C ₇ ^A ... C ₁ ^{A'}	3,77 (3)		
C ₆ ^A ... O ^B	3,42 (2)	C ₇ ^A ... C ₆ ^{A'}	3,83 (3)		

CHAPITRE 3

ETUDE STRUCTURALE DU DITERTIOBUTYL-2, 6 PARACRESOL

Le ditertiobutyl-2, 6 paracrésol (fig. 24a) est un phénol complètement masqué. L'étude structurale suivante a pour but de déterminer la position de l'atome d'hydrogène de la fonction phénol ; cette position, nous l'avons vu dans l'introduction, a fait l'objet d'hypothèses contradictoires.

I - CARACTERISTIQUES CRISTALLINES

Les cristaux, obtenus par synthèse dans le laboratoire de Monsieur RUMPF et conservés en présence d'air, se présentent en plaquettes jaunâtres, allongées, en forme d'hexagones irréguliers. Par sublimation lente (point de fusion : 70°) on obtient de beaux cristaux transparents en forme d'octaèdres et d'octaèdres tronqués (fig. 24b). Les cristaux de provenance industrielle (le ditertiobutyl-2, 6 paracrésol est en effet utilisé comme anti-oxydant, notamment dans les caoutchoucs et les produits alimentaires) ont aussi une forme octaédrique. Pour empêcher leur sublimation en cours d'expérience, les cristaux étudiés sont enfermés dans des tubes en verre de Lindemann.

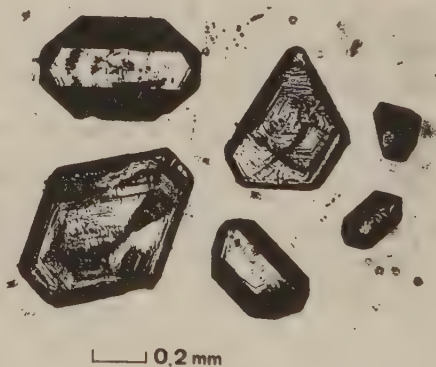
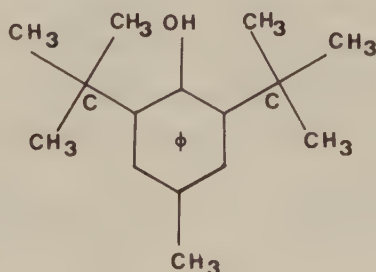


FIG. 24 - La molécule (a) et les cristaux (b) de ditertiobutyl-2, 6 paracrésol.

Le réseau cristallin est orthorhombique. Les cristaux appartiennent au groupe spatial $P2_12_12_1$, n° 19 des Tables Internationales : ces caractéristiques ont été déterminées d'après un diagramme de cristal tournant et deux diagrammes de Weissenberg suivant l'axe d'allongement des plaquettes (axe c). Les paramètres de maille, déterminés par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay (1932), sont :

$$\begin{aligned} a &= 10,377 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ b &= 15,578 \pm 0,010 \text{ \AA} \\ c &= 8,822 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le poids spécifique calculé en supposant quatre molécules par maille étant de $1,025 \text{ g/cm}^3$ est en accord avec le poids spécifique mesuré par flottaison : $1,05 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Le nombre de molécules par maille est donc de quatre et il y a une molécule par unité asymétrique.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Nous avons mesuré de deux façons toutes les intensités diffractées en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre, dans les limites géométriques des appareils utilisés :

- d'abord au moyen de films, par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité gradée ; le cristal utilisé est une sphère de diamètre $0,03 \text{ cm}$;

- puis au moyen d'un diffractomètre, dans le but d'obtenir des mesures plus précises ; le cristal utilisé est une sphère de diamètre de $0,04 \text{ cm}$. On élimine systématiquement toutes les mesures dont l'erreur statistique de comptage est calculée supérieure à 40% .

Les mesures ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Pour la sphère de $0,04 \text{ cm}$ de diamètre le facteur de transmission ne varie pas avec l'angle de diffraction (le facteur de correction est de $1,16$) : il est donc inutile de faire des corrections d'absorption.

Les mesures photographiques ont été approximativement mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Les mesures diffractométriques, faites après que la structure ait été résolue, ont servi à l'affinement final.

Le ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol ne diffère du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol que par le remplacement d'un groupement CH_3 par un atome de brome (fig. 25). Leurs structures se sont avérées être isotopes. Nous avons résolu la structure du dérivé bromé par la méthode de l'atome lourd ; nous en avons déduit la structure du dérivé méthylé.

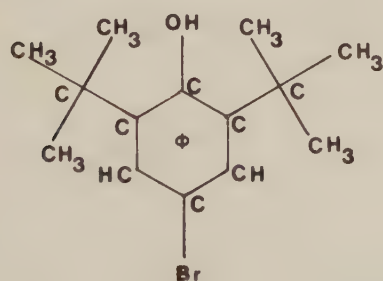


FIG. 25

La molécule de ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol.

II A - Structure du ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol

Les cristaux, de forme octaédrique, sont orthorhombiques et appartiennent au groupe spatial $P2_12_12_1$. Les paramètres de la maille cristalline sont très proches de ceux

du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol :

$$a = 10,30 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$b = 15,55 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$c = 8,97 \text{ \AA} \pm 0,01$$

Les deux composés sont donc probablement isotypes.

Comme pour le dérivé méthylé il y a quatre molécules par maille, une molécule par unité asymétrique. Les intensités diffractées pour la radiation $K\alpha$ du cuivre ont été mesurées visuellement sur des diagrammes de Weissenberg, corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et mises approximativement à l'échelle absolue par la méthode de Wilson.

Etude des projections

Sur les projections de Patterson obtenues parallèlement aux rangées $[001]$ et $[010]$ apparaissent clairement les pics brome-brome ; on en déduit les coordonnées x , y et z de l'atome de brome.

$$x = 0,125 ; y = 0,750 ; z = 0,274$$

Ces coordonnées sont particulières : elles font que les contributions de l'atome de brome aux rayonnements diffractés sont nulles pour les trois quarts des plans $hk0$, pour la moitié des plans $h0l$ et le quart des plans hkl . Cela rend impossible l'application de la méthode de l'atome lourd en projection, mais permet de vérifier l'hypothèse d'isotypie faite plus haut : en effet la projection de Patterson calculée avec les trois quarts des intensités $I(hk0)$ auxquelles l'atome de brome ne contribue pas, représente à peu près la fonction d'une structure sans atome de brome. Or cette fonction de Patterson tronquée et la projection de Patterson du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol obtenue parallèlement à la même rangée sont presque identiques (fig. 26). Les deux structures sont donc isotypes.

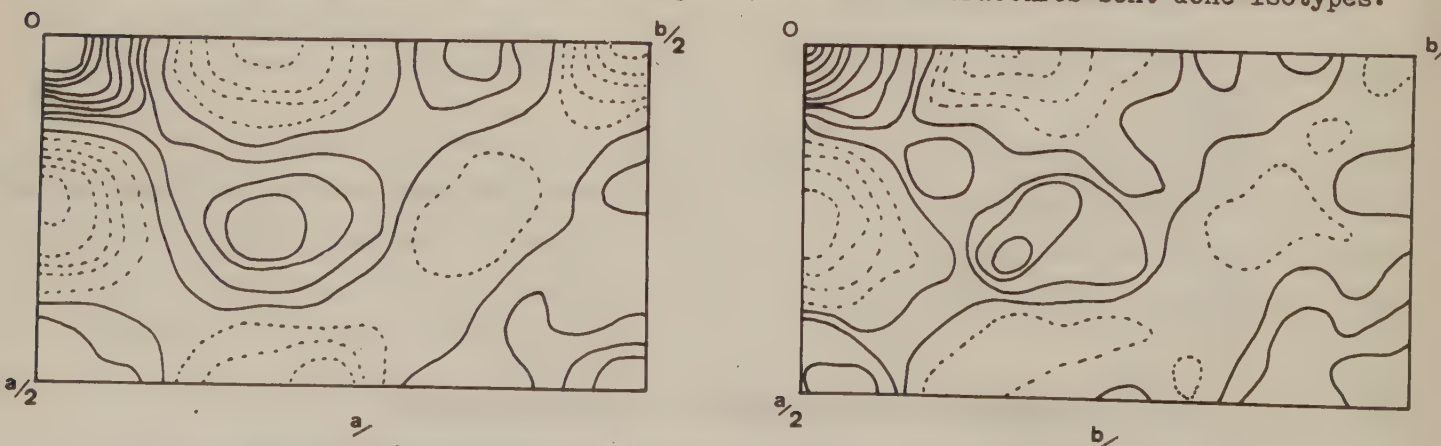


FIG. 26 - Projection de Patterson tronquée du ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol (a) et projection de Patterson du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol (b) montrant l'isotypie de deux structures.

Etude tridimensionnelle

Une synthèse de Fourier à trois dimensions calculée en donnant aux facteurs de structure observés les phases des contributions de l'atome de brome montre clairement les autres atomes de la molécule. Du fait de la position particulière de l'atome de brome, cette synthèse présente un plan de symétrie supplémentaire (fig. 27), mais les deux solutions sont équivalentes.

Les coordonnées relevées sur cette série et affinées par la méthode des moindres carrés au moyen des modules des facteurs de structure observés $|F_o(hk0)|$, $|F_o(h0l)|$, $|F_o(h'1l)|$ donnent des facteurs résiduels de 0,19, 0,23 et 0,23 respectivement.

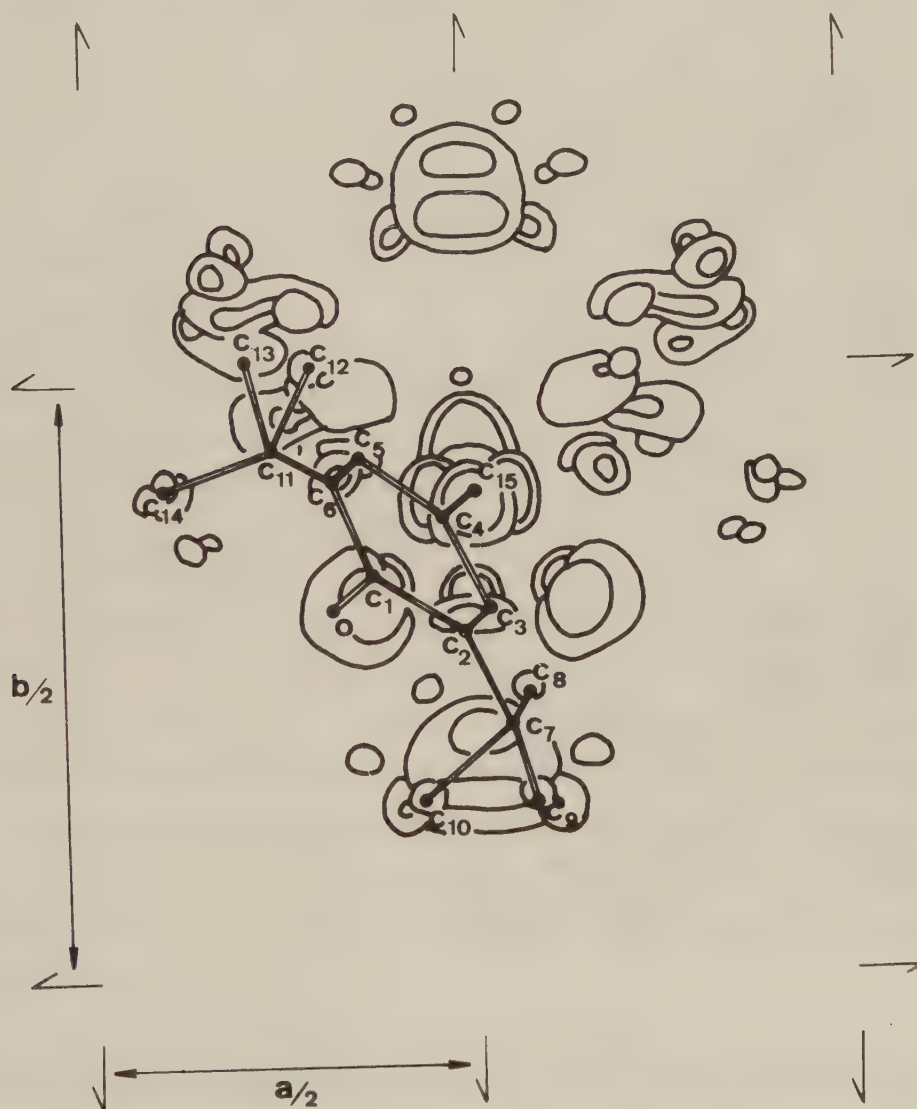


FIG 27 - Ditertiobutyl-2, 6 bromo-4 phénol. Série densité électronique tridimensionnelle composée, projetée sur le plan xOy parallèlement à l'axe $[001]$. La figure montre la solution de la structure.

Ces coordonnées ont alors servi de point de départ pour l'affinement de la structure du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol.

II B - Affinement de la structure du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol

Nous avons affiné les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique obtenus précédemment pour le dérivé bromé, au moyen des intensités observées pour le dérivé méthylé. Le facteur résiduel obtenu sur l'ensemble des observations (mesures photographiques) sans tenir compte de l'anisotropie de l'agitation thermique, est de 0,171. Les projections de densité électronique parallèlement aux axes $[001]$ et $[010]$ montrent clairement la molécule. (fig. 28).

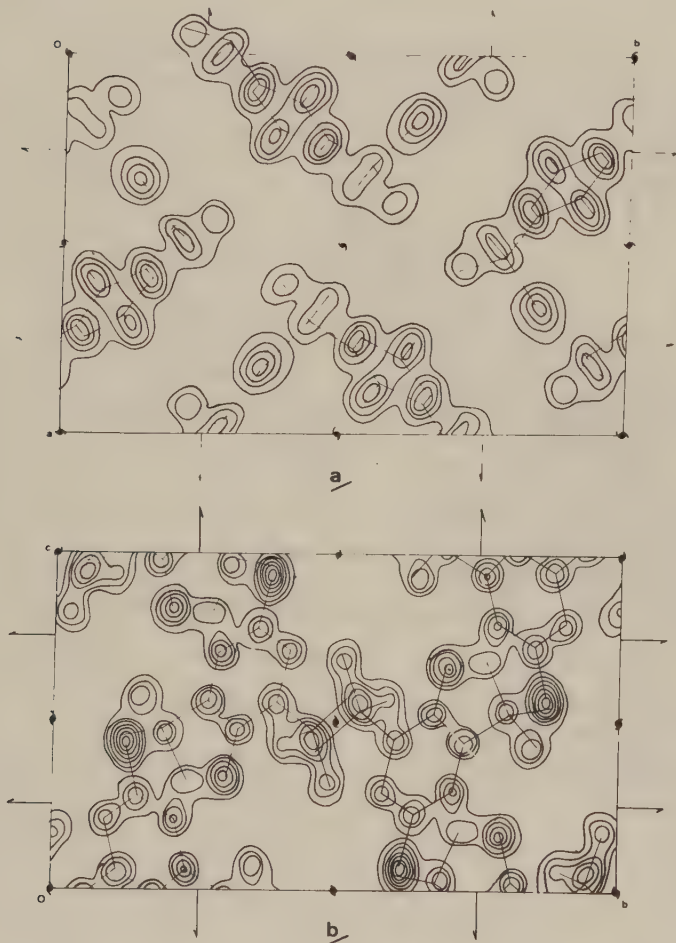


FIG. 28

Projections de densité électronique du ditertiobutyl-2, 6 paracrésol sur les plans xOy (a) et yOz (b) parallèlement aux rangées $[001]$ et $[100]$ respectivement.

Une série différence à trois dimensions a alors été calculée dans le but de localiser les 24 atomes d'hydrogène dont la contribution aux rayonnements diffractés ne peut être négligée (ils représentent en effet à peu près $1/5$ des électrons de la structure). L'interprétation de cette série est rendue très difficile du fait de l'agitation thermique dont on n'avait pas tenu compte dans les calculs et qui contribue fortement aux maxima de cette série.

Nous avons poursuivi l'affinement en tenant compte de l'anisotropie, au moyen de mesures diffractométriques faites entre temps. Puis nous avons calculé les coordonnées théoriques des atomes d'hydrogène correspondant à diverses possibilités d'orientation des groupements méthyle, en particulier, celles qui réalisent un encombrement minimum ; parmi les cas possibles nous avons choisi ceux qui respectaient la symétrie apparente de la molécule (plan de symétrie perpendiculaire au noyau benzénique et plan de symétrie passant par le noyau) ; aucune différence sensible dans les calculs n'a été notée entre les divers cas essayés. Une nouvelle série différence à trois dimensions a été calculée ; plusieurs atomes d'hydrogène y paraissent clairement (fig. 29).

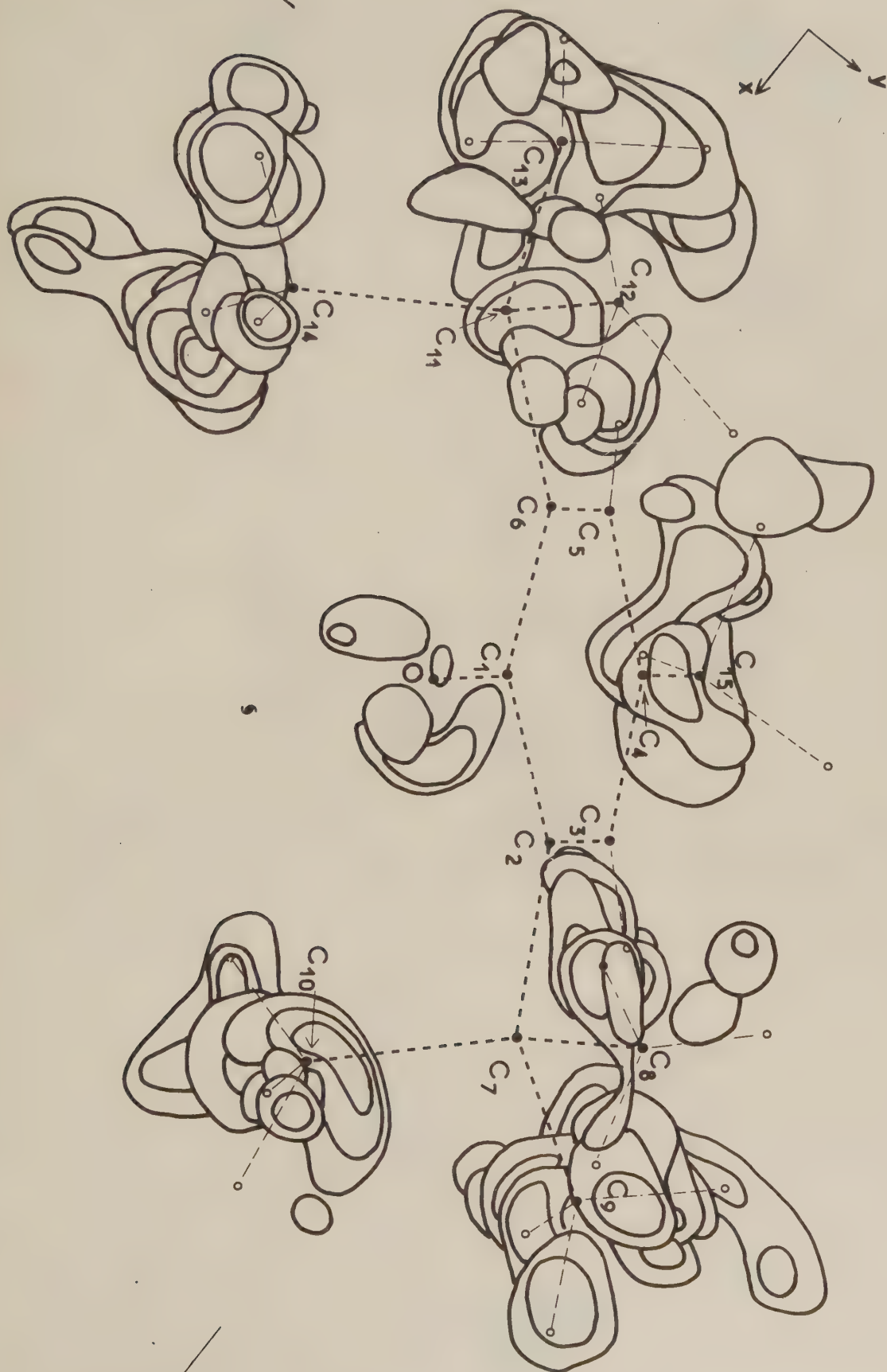
Nous avons calculé les positions théoriques des atomes d'hydrogène des groupements méthyle, lorsqu'ils ne paraissent pas dans la série, en fonction de la position réelle de ceux qui y paraissent (comme précédemment, nous avons admis que l'atome de carbone a une configuration tétraédrique et que la longueur de la liaison C - H est de $1,09 \overset{\circ}{\text{Å}}$). L'atome d'hydrogène phénolique n'apparaît pas ; mais l'orientation asymétrique donnée aux quatre groupements méthyle avoisinants rend sa présence dans le plan du noyau possible.

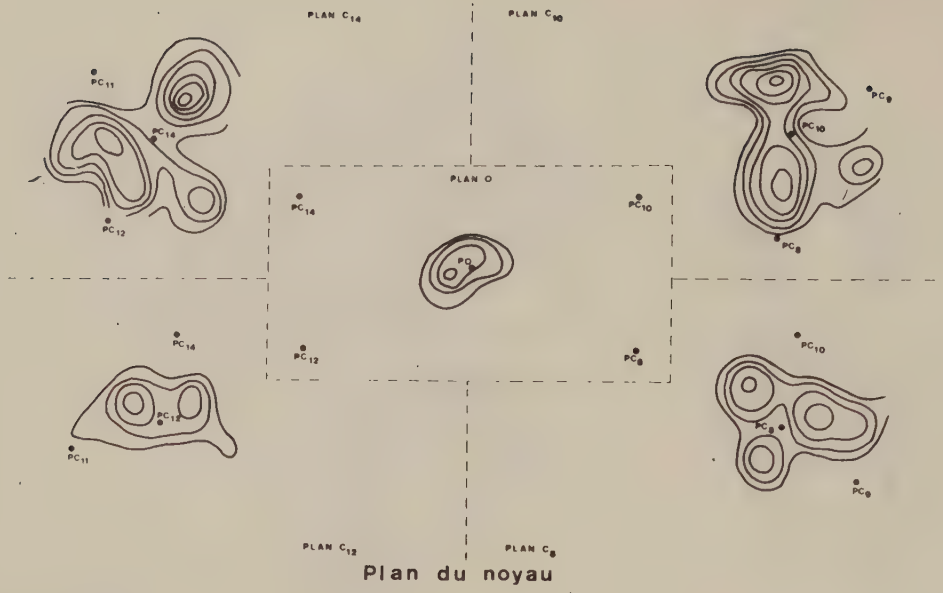
Les coordonnées des atomes d'hydrogène ainsi déterminées ont été affinées ; les positions affinées correspondent à des orientations totalement différentes de certains groupements méthyle, particulièrement des groupements voisins de l'hydroxyle. De nouvelles séries différence calculées, cette fois, dans les plans présumés des atomes d'hydrogène confirment les résultats de l'affinement. Seuls les groupements méthyle en C_{12} et C_{15} restent mal définis (fig. 30) : dans le plan correspondant à C_{12} paraissent deux maxima de densité électronique que nous avons attribués à des atomes d'hydrogène ; dans le plan correspondant à C_{15} on ne trouve qu'un seul maximum de densité électronique qui, de même que pour le groupement C_{12} , a été attribué à un atome d'hydrogène. Les coordonnées des atomes manquants ont été déduites des coordonnées des atomes présents.

Ainsi dans les groupements tertiobutyle les groupements méthyle sont orientés de façon à offrir un encombrement mutuel minimum ; l'axe de la liaison C - C entre le groupement tertiobutyle et le noyau est approximativement un axe de symétrie d'ordre trois pour le groupement (fig. 31).

Cette disposition, compte tenu de l'orientation des groupements tertiobutyle par rapport au reste de la molécule est la plus encombrante possible pour l'atome d'hydrogène ; celui-ci paraît se trouver dans le plan du noyau dans une direction OH faisant un angle de 140° approximativement avec la liaison $C_1\overset{\circ}{O}$ et à une distance de $0,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$ de l'atome d'oxygène.

FIG. 29 - Ditertiobutyl-2, 6 paracrésol. Série différence tridimensionnelle composée ne contenant que les maxima correspondant à des positions possibles des atomes d'hydrogène. Les niveaux ont été tracés à des intervalles égaux mais arbitraires.





PLAN C₁₃

PLAN C₉

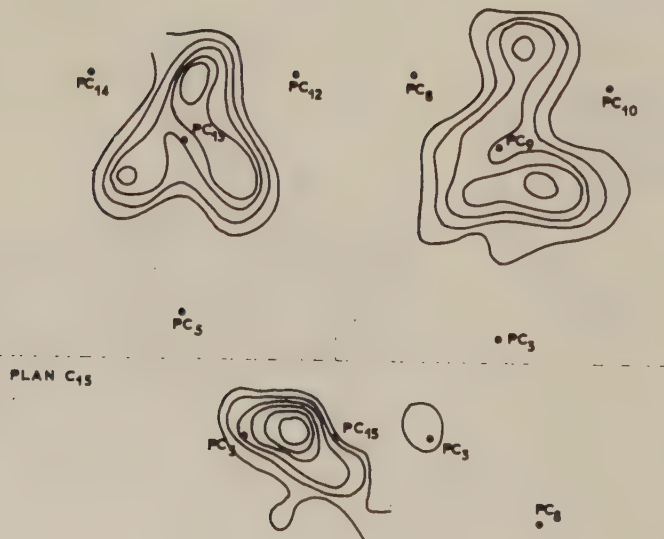
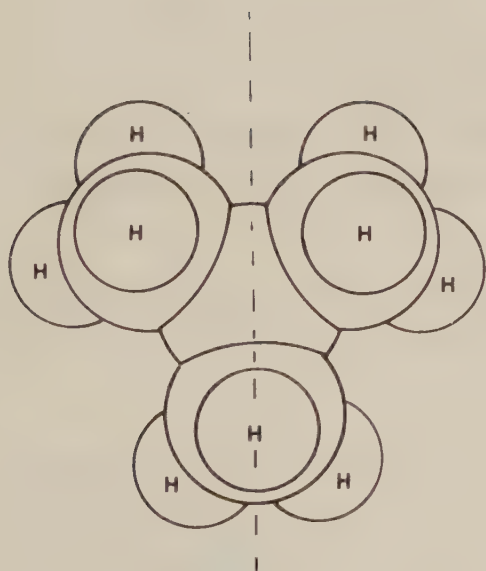


FIG. 30 - Ditertiobutyl-2, 6 paracrésol. Séries différence calculées dans les plans présumés des atomes d'hydrogène de la molécule. PX est la projection orthogonale de l'atome X sur le plan considéré. Les équations de ces plans sont :

plan du noyau :	$0,737 x - 0,597 y + 0,317 z = 0,370$
plan O :	$-0,291 x + 0,236 y + 0,932 z = 6,416$
plan C ₈ :	$0,475 x - 0,331 y + 0,815 z = 5,490$
plan C ₉ :	$0,691 x + 0,449 y - 0,567 z = 6,918$
plan C ₁₀ :	$-0,670 x + 0,707 y + 0,226 z = 5,343$
plan C ₁₂ :	$0,387 x - 0,377 y + 0,841 z = 4,923$
plan C ₁₃ :	$0,253 x + 0,781 y + 0,571 z = 4,983$
plan C ₁₄ :	$-0,836 x + 0,522 y + 0,169 z = 3,222$
plan C ₁₅ :	$0,245 x - 0,165 y - 0,955 z = 0,115$



trace du plan du
noyau

FIG. 31

Disposition des groupements méthyle dans chaque groupement tertibutyle.

Un nouvel affinement des paramètres de position et de température de tous les atomes puis des atomes "lourds" seuls conduit à un facteur résiduel de 0,10. Pour cet affinement les facteurs de structure ont été pondérés au moyen de la fonction proposée par Cruickshank (1961) et citée au chapitre 1. Le facteur résiduel pondéré est de 0,14. La liste des paramètres atomiques obtenus est donnée dans le tableau VIII ; on trouvera en appendice (p60) la liste des facteurs de structure observés et calculés.

III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les résultats du dernier cycle d'affinement nous ont permis de calculer les distances et les angles dans la structure ainsi que leurs écarts type (fig. 32, 33, 34 tableau X).

Longueurs et angles des liaisons intramoléculaires (fig. 31)

La longueur de la liaison C - O ne diffère pas de façon significative de celle du phénol (1,36 Å). De même les longueurs des liaisons du noyau aromatique ne diffèrent pas de la valeur 1,394 Å trouvée dans le benzène, ni les longueurs des liaisons simples C - C des groupements tertibutyle de 1,54 Å. Par contre la valeur de la distance C₄C₁₅ (1,51 Å au lieu de 1,54) pourrait être due à une interaction d'hyperconjugaison entre le groupement méthyle et le noyau benzénique.

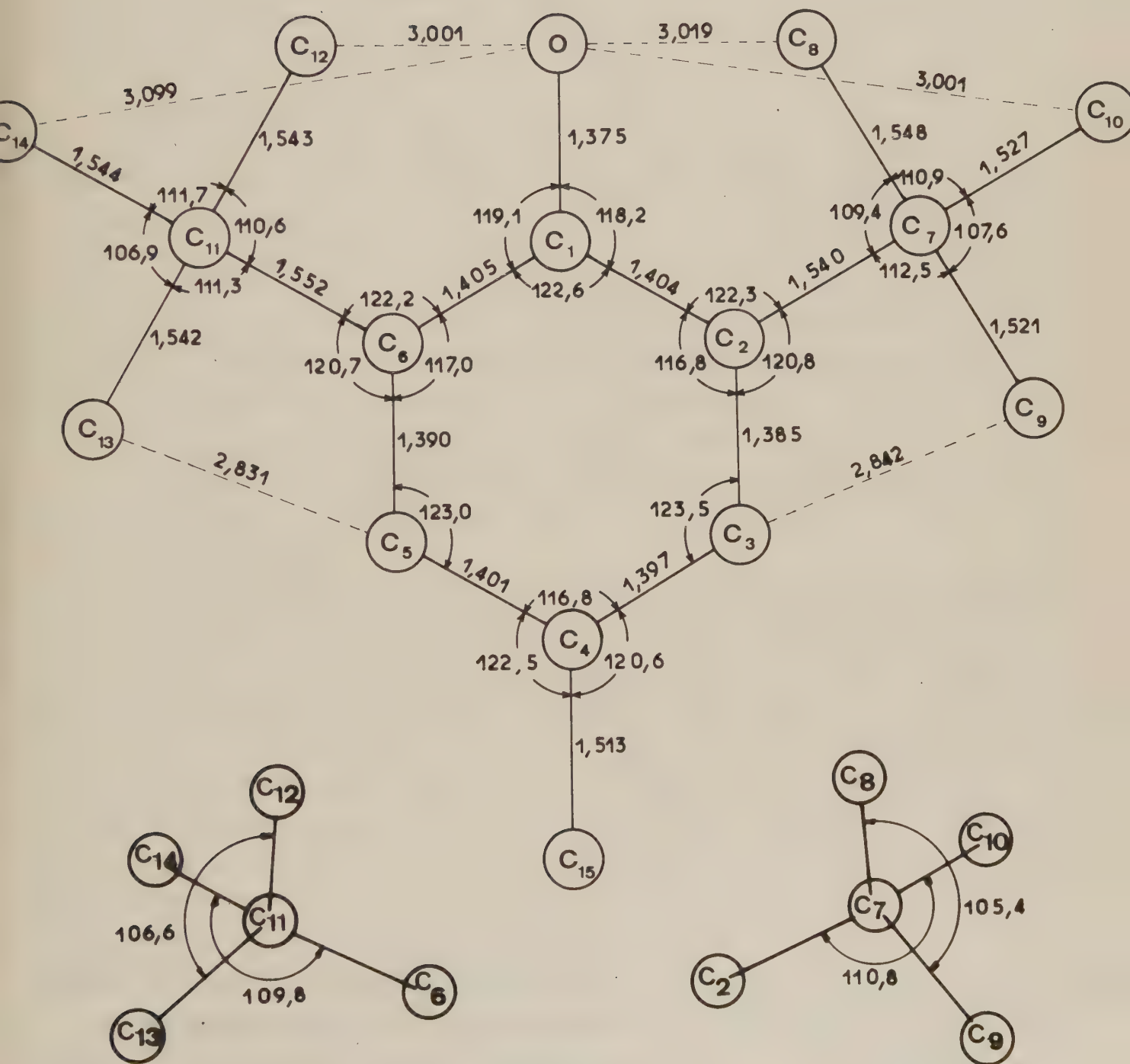
Les angles des liaisons dans le noyau s'écartent de 120° de façon significative il y a diminution des angles du noyau en C₂, C₄, C₆ et augmentation en C₁, C₃, C₅. Tout se passe comme si les substituants encombrants (i.e. les groupements méthyle et tertibutyle) avaient tendance à s'éloigner du centre du noyau de façon à diminuer l'encombrement. Cela aurait pour effet de diminuer les angles du noyau aux points où ils s'implantent et de les augmenter, au contraire, aux autres points.

De même les angles des liaisons carbone-carbone des groupements tertibutyle, s'écartent de la valeur théorique de 109,4° ; on note que ces écarts tendent à "désencombrer" l'entourage du groupement hydroxyle et du noyau.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène sont connues avec peu de précision, leur écart type estimé étant de 0,11 Å en moyenne. Il en est de même des liaisons OH et CH qui n'ont pas été notées et dont nous n'avons retenu que les orientations relevées dans les séries différence (fig. 30, 31).

Nous avons vu que l'angle HOC est approximativement égal à 140° ce qui est très supérieur à la valeur habituelle (110°). Comme cette distorsion accompagne une orientation des groupements tertibutyle défavorable à une orientation normale de l'hydroxyle, il semblerait que l'atome d'hydrogène soit repoussé hors de sa position habituelle par les groupements méthyle. De même les groupements CH₃ présentent des distorsions probablement dues à l'encombrement.

FIG. 32 - Distances et angles intramoléculaires. L'écart type estimé moyen est de 0,009 Å sur les distances et de 0,6° sur les angles.



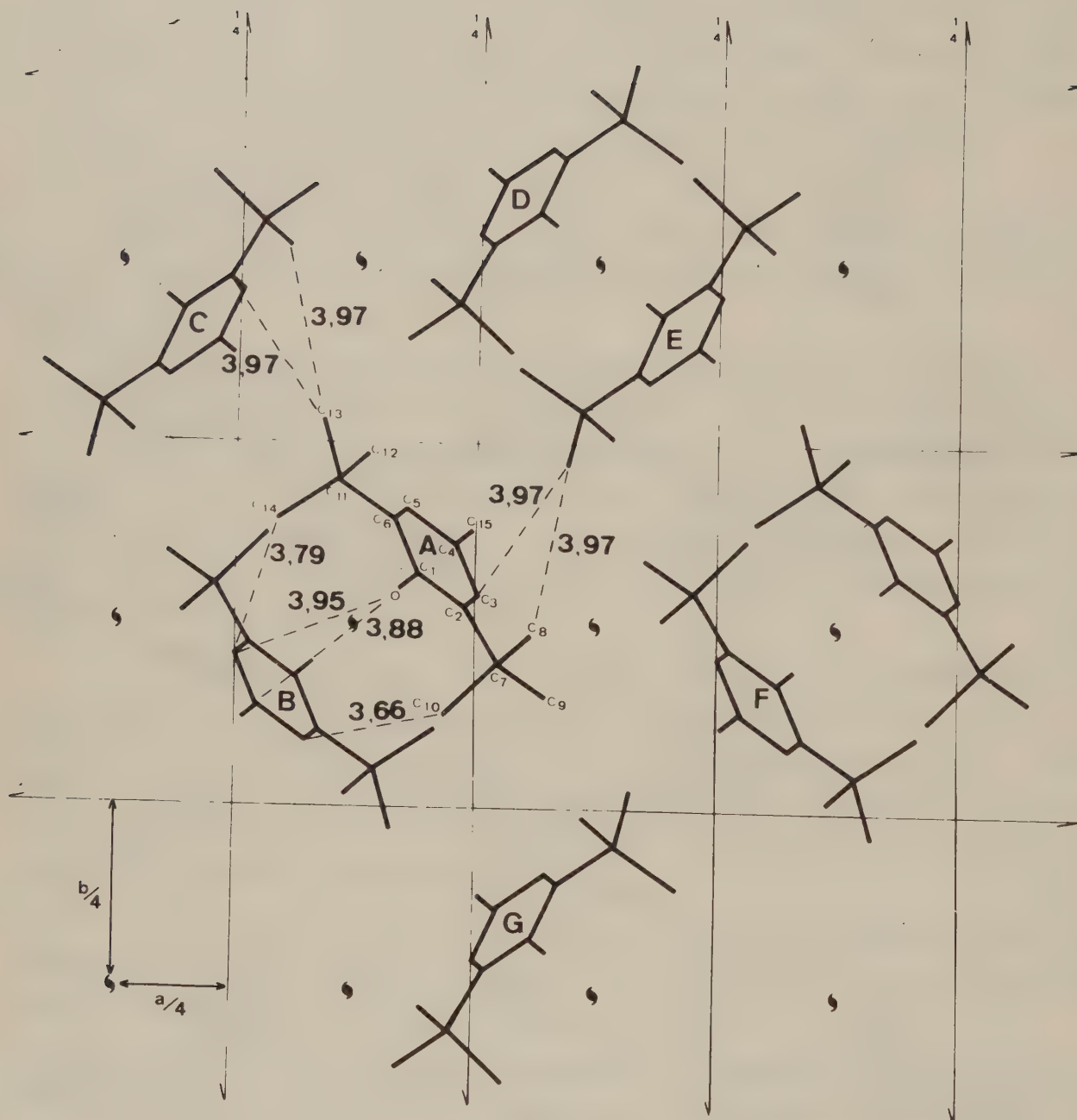


Fig. 33 - Ditertiarybutyl-2, 6 paracrésol. Distances intermoléculaires inférieures à 4 Å. Les molécules B,C,D,E,F et G se déduisent de la molécule A au moyen des relations suivantes :

Molécule →	A	B	C	D	E	F	G
X	X	$\frac{1}{2} - X$	$-\frac{1}{2} + X$	$1 - X$	$\frac{1}{2} + X$	$\frac{3}{2} - X$	$1 - X$
Y	Y	$1 - Y$	$\frac{1}{2} - Y$	$\frac{1}{2} + Y$	$\frac{1}{2} - Y$	$1 - Y$	$-\frac{1}{2} + Y$
Z	Z	$\frac{1}{2} + Z$	$1 - Z$	$-\frac{1}{2} - Z$	$1 - Z$	$\frac{1}{2} + Z$	$-\frac{1}{2} - Z$

L'atome d'oxygène est à peu près équidistant des 4 atomes de carbone des groupements méthyle avoisinants. La distance moyenne ($3,04 \text{ \AA}$) est plus courte que la distance normale de Van der Waals ($3,40 \text{ \AA}$) et pourrait indiquer la présence de liaisons CH...O.

Les distances $C_9 C_3$ et $C_5 C_{13}$ sont aussi plus courtes que la distance normale de Van der Waals, calculée en donnant aux groupements méthyle un rayon de $2 \text{ \AA}$. Mais du fait que l'orientation des groupements méthyle correspond à l'encombrement minimum, il convient de diminuer ce rayon. De plus, ces distances sont comparables à la distance de $3,0 \text{ \AA}$ trouvée dans le tétraméthyl-benzène (de Boer et col. 1968).

Plans moléculaires

Le meilleur plan des atomes de carbone du noyau, sépare les groupements tertio-butyle des autres substituants (tableau IX) : les atomes O et C_{15} se trouvent d'un côté du plan et les atomes C_7, C_9, C_{12}, C_{13} de l'autre. La molécule est légèrement en forme de bateau : l'angle des plans des atomes O $C_2 C_6$ et $C_3 C_{15} C_5$ est de $4,9^\circ$; celui des plans $C_1 C_5 C_{11}$ et $C_1 C_3 C_7$ est $3,9^\circ$. On constate que les atomes $C_2 C_3 C_5 C_6$ sont pratiquement coplanaires et que les atomes O et C_{15} sont à la même distance de leur plan. La distorsion au niveau des groupements tertio-butyle et hydroxyle a pour effet d'éloigner l'un de l'autre ces groupements et paraît due à l'encombrement.

Distances intermoléculaires (fig. 33, 34)

Les distances intermoléculaires sont normales. Les molécules s'empilent le long des axes hélicoïdaux parallèles à c (fig. 34).

DISCUSSION

La longueur de la liaison C - O ($1,375 \text{ \AA}$) est normale pour un phénol (dans les limites de la précision obtenue) et indique que la conjugaison entre l'hydroxyle et le noyau n'est guère diminuée. L'hydrogène phénolique est approximativement dans le plan du noyau mais l'angle HOC est très ouvert. La présence de l'hydrogène dans le plan du noyau est en accord avec les conclusions de Bellamy et Williams (1960) et d'Ingold (1960), mais en désaccord avec l'hypothèse de Rumpf et Lumbroso (1950) ; cette hypothèse s'appuyait sur un calcul de moment dipolaire, basé lui-même sur des valeurs d'angles et de longueurs de liaisons normales. Or nous observons, d'autre part, une distorsion angulaire du noyau aromatique et une absence de coplanéité du noyau et des substituants, détruisant la symétrie et la planéité de la molécule et probablement responsables de la valeur élevée du moment dipolaire μ_{COH} calculé par Rumpf et Lumbroso.

La déformation angulaire du noyau benzénique est à rapprocher de celle que nous avons observée pour les deux autres composés moins encombrés : l'angle des liaisons aromatiques issues de l'atome de carbone lié à un groupement encombrant se ferme légèrement de façon à diminuer l'encombrement.

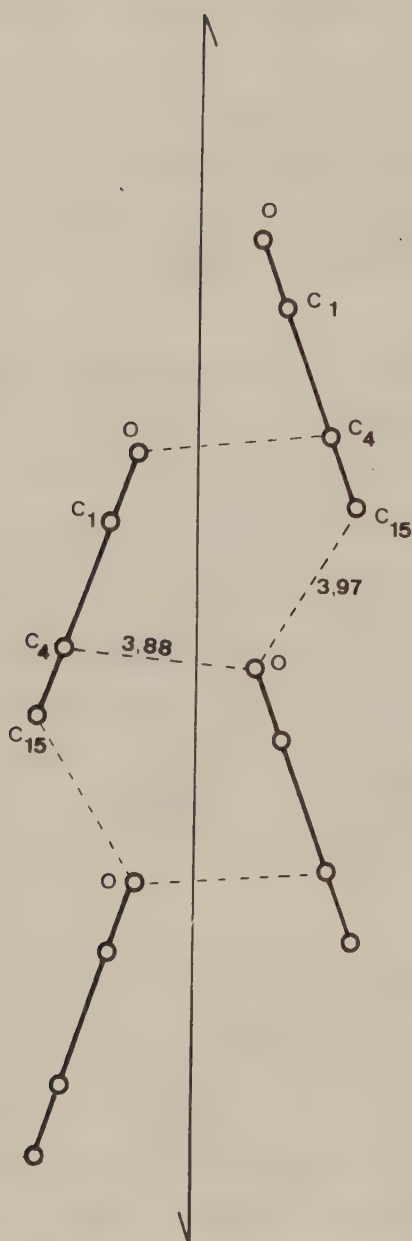


FIG. 34 - Section de la structure dans le plan passant par un axe hélicoïdal parallèle à c et approximativement par les atomes O C_1 C_4 C_{15} d'une molécule. La figure montre l'empilement des molécules.

TABLEAU VIII

ATOME	X	Y	Z	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
O	.3352	.4502	.6637	.0048	.0152	.0068	-.0008	-.0010	.0043
C ₁	.3723	.4295	.5186	.0032	.0102	.0047	-.0009	.0007	.0018
C ₂	.4685	.4795	.4496	.0036	.0078	.0052	-.0001	.0007	.0011
C ₃	.5004	.4591	.3014	.0033	.0074	.0050	.0002	.0005	-.0007
C ₄	.4468	.3900	.2225	.0031	.0085	.0055	.0006	.0000	.0007
C ₅	.3560	.3401	.3002	.0027	.0075	.0078	-.0002	.0009	-.0002
C ₆	.3175	.3573	.4480	.0031	.0081	.0055	-.0002	.0006	.0012
C ₇	.5338	.5553	.5312	.0028	.0080	.0093	.0002	-.0006	.0005
C ₈	.6054	.5219	.6734	.0052	.0131	.0122	-.0009	-.0007	-.0038
C ₉	.6367	.5982	.4345	.0043	.0110	.0141	-.0025	-.0008	.0023
C ₁₀	.4350	.6238	.5738	.0033	.0141	.0157	.0015	-.0013	.0004
C ₁₁	.2180	.2989	.5292	.0035	.0078	.0101	-.0006	.0004	.0014
C ₁₂	.2754	.2619	.6768	.0055	.0157	.0122	-.0015	.0028	.0006
C ₁₃	.1809	.2215	.4295	.0036	.0114	.0165	-.0015	-.0005	.0024
C ₁₄	.0930	.3499	.5597	.0053	.0073	.0187	.0002	.0004	.0029
C ₁₅	.4809	.3744	.0580	.0070	.0133	.0073	-.0015	-.0031	.0019
H ₀	.3150	.4350	.7175	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H ₃	.5448	.4853	.2551	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H ₅	.3359	.2980	.2575	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{15,1}	.4508	.3578	.0340	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{15,2}	.5989	.3632	.0613	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{15,3}	.4972	.3280	.0514	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{8,1}	.5601	.5107	.7295	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{8,2}	.6676	.5725	.7183	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{8,3}	.6454	.4715	.6303	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{9,1}	.6596	.6611	.5273	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{9,2}	.7088	.5634	.4122	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{9,3}	.6280	.6209	.3362	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{10,1}	.4170	.6504	.4679	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{10,2}	.5224	.6773	.6406	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{10,3}	.4270	.6176	.6814	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{12,1}	.3825	.2929	.5952	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{12,2}	.2547	.2755	.7471	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{12,3}	.2245	.2293	.6799	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{13,1}	.1380	.1829	.5063	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{13,2}	.2748	.1886	.4085	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{13,3}	.1453	.2227	.3392	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{14,1}	.0537	.3713	.4669	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{14,2}	.0369	.3153	.6009	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000
H _{14,3}	.0980	.3785	.6549	.0094	.0041	.0138	.0000	.0000	.0000

Ditertiobutyl-2, 6 paracrésol. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique intervenant dans l'expression des facteurs structure, de la façon suivante :

$$F_c = \sum_j f_j e^{-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{13}hl + B_{23}kl)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

TABLEAU IX

Meilleur plan des atomes de carbone du noyau benzénique :

I $0,7273 x - 0,5902 y + 0,3503 z = 0,4883$

Meilleur plan des atomes de carbone $C_2 C_3 C_5 C_6$

II $0,7282 x - 0,5962 y + 0,3381 z = 0,4218$

Plan des atomes $O C_2 C_6$

III $0,7123 x - 0,5904 y + 0,3797 z = 0,5605$

Distances des atomes de la molécule à ces plans⁽¹⁾ :

	Plan 1	Plan 2	Plan 3
O	- 0,046	- 0,091	0 *
C ₁	- 0,025 *	- 0,052	- 0,022
C ₂	0,029 *	0,006 *	0 *
C ₃	0,000 *	- 0,005 *	- 0,074
C ₄	0,014 *	- 0,005	- 0,100
C ₅	- 0,001 *	0,004 *	- 0,052
C ₆	0,007 *	- 0,005 *	0 *
C ₇	0,077	0,039	0,059
C ₈	1,364	1,314	1,371
C ₉	0,160	0,128	0,098
C ₁₀	- 1,166	- 1,217	- 1,160
C ₁₁	0,044	0,028	0,075
C ₁₂	1,273	1,245	1,333
C ₁₃	0,167	0,168	0,177
C ₁₄	- 1,273	- 1,299	- 1,216
C ₁₅	- 0,122	- 0,093	- 0,255

(1) les distances marquées d'un astérisque correspondent aux atomes qui ont servi à déterminer le plan.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Les phénols encombrés qui ont fait l'objet de cette étude, présentent, par rapport à la structure théorique du phénol, des déformations diverses résumées dans le tableau X (p.54). Nous examinerons d'abord ce qu'on peut déduire de ces résultats quant à l'effet stérique des substituants encombrants ; puis nous confronterons les déformations observées avec les différentes hypothèses structurales citées au début de cette étude.

I - RELATIONS ENTRE L'ENCOMBREMENT ET LES DEFORMATIONS STRUCTURALES

Dans les phénols étudiés, nous avons constaté les déformations suivantes (tableau X).

- déformation angulaire du cycle aromatique
- non-planéité du noyau et des liaisons qui en sont issues
- déformation, dans les groupements tertio-butyle, des angles de valence des atomes de carbone liés au cycle.
- allongement de la liaison C-O
- non-égalité des liaisons C-C du cycle aromatique.

Seules les deux premières déformations sont communes aux trois phénols étudiés.

Les déformations angulaires observées ont toujours pour effet de diminuer l'encombrement mutuel des substituants : pour le cycle aromatique, tout se passe comme si l'atome ou le groupement substitué était repoussé loin du centre de la molécule, entraînant l'atome de carbone du noyau, ceci ayant pour effet de refermer en ce point l'angle des liaisons du cycle (fig. 36). On remarque que cette fermeture ne se produit que pour les substituants

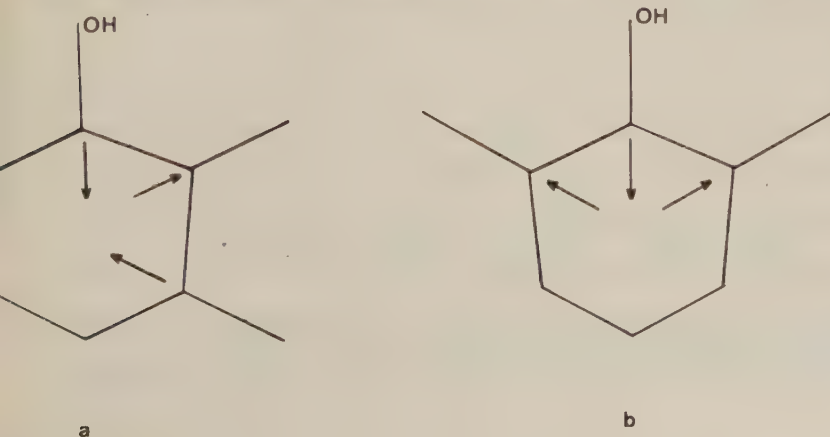


FIG. 36

Déformations angulaires du noyau aromatique :

- dans le diméthyl-2, 3 phénol et le méthyl-2 bromo-3 phénol
- dans le ditertio-butyl-2, 6 paracrésol.

hydrocarbonés. On trouve souvent des déformations angulaires analogues dans les noyaux benzéniques substitués par des groupements volumineux : c'est le cas de l' α -cyano cinnamitrile (fig. 37a ; Auvray, 1969) où l'angle du noyau au niveau du carbone substitué est de $118,4^\circ$, de même dans l'acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque (fig. 37b ; Grant et Richard, 1969), l'angle du noyau en position 4 est de 114° .

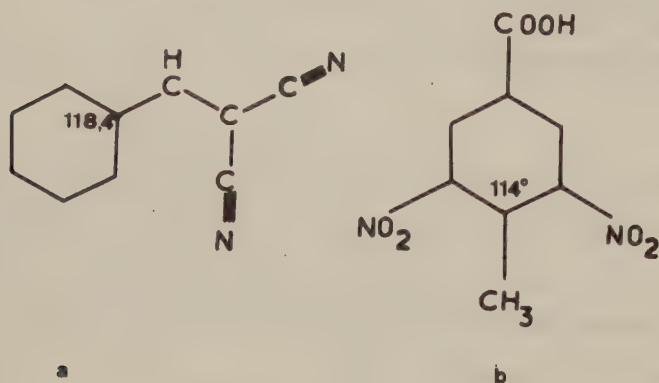


FIG. 37

L' α -cyano cinnamitrile (a) et l'acide dinitro-3,5 méthyl-4 benzoïque (b).

La non-planéité du noyau et des substituants atténue, suivant les cas, soit l'encombrement intramoléculaire (cas du diméthyl-2,3 phénol et du ditertiobutyl-2,6 paracrésol) soit l'encombrement intermoléculaire (cas du méthyl-2 bromo-3 phénol).

De la même façon les distorsions angulaires observées pour le ditertiobutyl-2,6 paracrésol dans les groupements tertibutyl, peuvent s'expliquer par l'encombrement stérique.

La différence essentielle entre ces structures porte sur la conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau. Cette conjugaison, fortement diminuée dans les cryptophénols (xylénol vicinal et méthyl-2 bromo-3 phénol) est normale dans le phénol complètement masqué. Ceci est contraire à ce qu'on pourrait attendre si ce phénomène était un effet de l'encombrement. Il pourrait, par contre, être dû à la présence, dans les cryptophénols étudiés, de groupements méthyle hyperconjugués avec le noyau qui donneraient plus d'importance à certains schémas de valence aux dépens de la conjugaison entre OH et le noyau ω (fig. 38). Dans le xylénol vicinal, l'allongement de la liaison C_2C_3 par rapport aux autres liaisons du cycle corrobore cette interprétation.

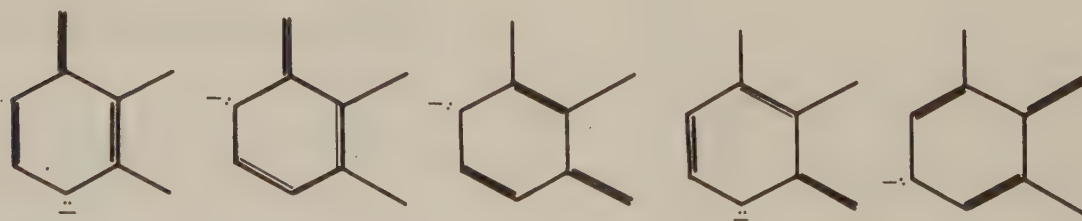


FIG. 38 - Schémas de valence plausibles pour le diméthyl-2,3 phénol.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 1, on observe un phénomène semblable dans l'hydroquinone γ (fig. 39 Maartman Moe, 1966) où les longueurs des liaisons C-O (1,392 et 1,394 pour deux molécules différentes) indiquent une nette diminution de conjugaison entre le groupement hydroxyle et le noyau. Les deux groupements hydroxyle en para l'un par rapport à l'autre gênent mutuellement leur conjugaison (fig. 40 a). Il faut noter, en effet, que dans le résorcinol (fig. 39 b) dont la formule développée ne diffère de celle de l'hydro-

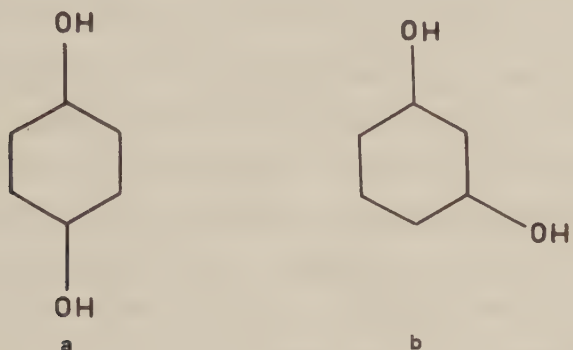


FIG. 39
L'hydroquinone (a)
et le résorcinol (b)

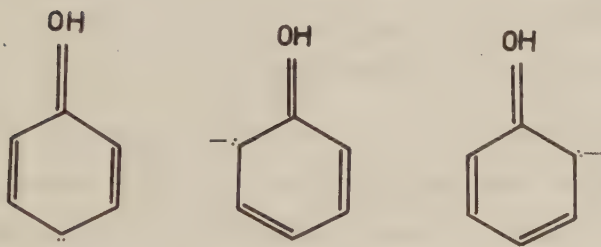


FIG. 40
Phénol : Schémas de valence
favorables à la conjugaison OH- π

quinone que par la position relative des groupements hydroxyle, les longueurs des liaisons C-O sont normales (1,365 ; Bacon et Curry, 1956) ; ici la substitution d'un groupement hydroxyle en meta de la fonction phénol n'interfère pas avec les schémas de valence (fig. 40).

Il semblerait donc que le rôle joué par le substituant dans la conjugaison entre OH et π dépende à la fois de sa nature et de son emplacement, mais ne soit pas un effet stérique

II - HYPOTHESES STRUCTURALES ET DEFORMATIONS OBSERVEES

Les hypothèses structurales qui sont à l'origine de ce travail ont été faites pour des corps à l'état liquide ou en solution et ne s'appliquent pas nécessairement aux mêmes corps à l'état cristallisé où l'entourage moléculaire est différent : par exemple, la présence d'une liaison hydrogène peut influencer sur la position de l'hydrogène phénolique. Nous avons admis que cette influence n'était pas prépondérante : en effet, dans le xylénol vicinal, la position de l'atome d'hydrogène phénolique hors du plan du noyau semble non seulement due à la présence d'une liaison OH...O mais surtout à la diminution de la conjugaison entre l'hydroxyle et le noyau ; cet atome n'est donc pas maintenu dans le plan du noyau aussi fermement

que dans les phénols ordinaires.

Nos résultats concordent avec certaines des hypothèses structurales antérieures à cette étude. Ces hypothèses portaient sur le ditertiobutyl-2, 6 paracrésol et le xylénol vicinal. Nous examinerons ces deux cas successivement.

Ditertiobutyl-2, 6 paracrésol

Nous avons vérifié que la conjugaison entre OH et ϕ était normale, conformément aux conclusions de Bellamy et Williams (1960) et d'Ingold et Taylor (1961) mais contrairement à l'hypothèse proposée par Rumpf et Lumbroso (1950) pour rendre compte de la valeur élevée du moment électrique de la molécule. L'atome d'hydrogène paraît se trouver approximativement dans le plan du noyau, mais l'angle HOC est plus ouvert que la normale, ce qui diminue l'encombrement mutuel des groupements hydroxyle et méthyle. Ces derniers ne sont pas disposés de façon à offrir le maximum de place à l'atome d'hydrogène, contrairement à l'une des hypothèses d'Ingold et Taylor (1960). De plus le noyau benzénique et les atomes liés au noyau ne sont pas coplanaires. La valeur élevée du moment dipolaire du groupement C-O-H calculée par Rumpf et Lumbroso (1950) pourrait s'expliquer en tenant compte de ces résultats : cette valeur a, en effet, été calculée en admettant pour le noyau et les substituants une configuration plane et symétrique ce qui est contraire à nos observations.

Le comportement chimique particulier des 2,6 ditertiobutyl phénols (acidité à peine décelable et réactivité anormale) ne semble donc pas dû à une inhibition stérique de la conjugaison mais plutôt à une inhibition stérique au départ du proton et à un effet d'écran, comme l'ont suggéré plusieurs auteurs (Cohen et Jones, 1963 ; de la Mare et col., 1964 ; Rochester, 1965).

Diméthyl-2, 3 phénol

Nous avons vérifié que la conjugaison entre l'hydroxyle et le noyau était diminuée, que l'hydroxyle et le noyau n'étaient pas coplanaires et que les angles de valence étaient déformés, ce qui est conforme aux hypothèses de Demerseman et col. (1966) et à celle de Puttnam (1960). Mais, contrairement aux hypothèses de ces auteurs la diminution de conjugaison entre OH et ϕ à laquelle correspond la diminution d'acidité observée paraît être une conséquence de la nature des substituants et non de leur encombrement.

Il apparaît donc que l'encombrement a pour effet de déformer les angles des liaisons et de détruire la coplanéité du noyau aromatique et des atomes qui lui sont liés, mais n'entraîne pas une diminution importante de la conjugaison entre OH et ϕ (la perte de conjugaison observée dans le xylénol vicinal peut s'expliquer par un effet électronique des groupements méthyle). Ceci est en accord avec les observations de Kitaigorodskii (1955) sur la déformation préférentielle des angles de valence lorsqu'il y a encombrement stérique. Ainsi l'absence quasi totale d'acidité du ditertiobutyl-2,6 paracrésol serait attribuable non pas à un empêchement à la mésomérie, mais à un effet d'écran.

Il est probable que ces conclusions s'appliquent à tous les phénols encombrés mais à des degrés divers suivant leur encombrement ; ceci pourrait être vérifié par la détermination des structures cristallines de quelques autres phénols diversement encombrés.

TABLEAU X

Caractères Structuraux des phénols encombrés étudiés. Déformations observées.

Substance →	PHENOL ⁽¹⁾	DIMETHYL-2,3 PHENOL	METHYL-2 BROMO-3 PHENOL	DITERTIOBUTYL-2, 6 PARACRESOL
Longueurs des liaisons C-C aromatiques	1,394 (2)	Liaison C ₂ C ₃ anormalement longue	liaisons normales	liaisons normales
Longueur de la liaison C-O	1,36 (3)	1,404	1,399	1,375
Conjugaison entre OH et π	normale	diminuée	diminuée	normale
Emplacement de l'hydrogène phénolique par rapport au plan du noyau	dans le plan	hors du plan		approximativement dans le plan
Angle de liaison C-C dans le noyau	120°	de 117 à 123° (écart type estimé : 0,5°)	de 114 à 125° (écart type estimé : 1°)	de 117 à 123° (écart type estimé : 0,6°)
Noyau benzénique	plan	plan	non-plan	non-plan
Coplanarité du noyau et des liaisons issues du noyau	liaisons dans le plan	liaisons hors du plan	liaisons hors du meilleur plan	liaisons hors du meilleur plan
Autres déformations				déformation des angles des liaisons C-C issues des carbonates tertiobutyliques liés au noyau.

(1) Valeurs théoriques

(2) Valeur trouvée dans le benzène

(3) Valeur trouvée dans l'acide

APPENDICE I

MESURE AUTOMATIQUE DES INTENSITES.

CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL UTILISE ET TECHNIQUE DE MESURE

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique dit à trois cercles, équipé d'un compteur proportionnel et d'un tube à anti-cathode de cuivre.

Nous avons travaillé en équi-inclinaison : les angles d'inclinaison du tube à rayons X et du compteur se règlent manuellement. Les valeurs des angles de rotation du cristal et de diffraction, préalablement calculés, sont fournis à l'appareil qui commande le positionnement du cristal et du compteur et la mesure de l'intensité diffractée.

Cette mesure est faite à compteur fixe et à cristal tournant ; elle est effectuée en trois temps, la mesure du rayonnement diffracté étant précédée et suivie d'une mesure du fond. Le temps de mesure et la vitesse de rotation du cristal sont réglables, mais restent constants pour une série de mesures ; on choisit ces paramètres de façon à obtenir d'une part un balayage suffisant de la réflexion et d'autre part une intensité intégrée suffisante. On est ainsi amené à faire, pour chaque strate du réseau réciproque, deux séries de mesures : la première à vitesse rapide, pour toutes les réflexions accessibles, la deuxième à vitesse lente et seulement pour les réflexions peu intenses ou mal mesurées pour d'autres raisons.

On contrôle la fidélité de l'ensemble appareil + cristal en mesurant à intervalles de temps réguliers une même réflexion. On recommence systématiquement les séries de mesures pour lesquelles l'écart-type expérimental (σ_e) de la valeur mesurée pour la réflexion de contrôle dépasse l'écart-type calculé (σ_c) à partir de l'erreur statistique de comptage. On a :

$$\sigma_e = \left(\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{N} - N_i)^2}{p} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \sigma_c = (N_1 + N_2)^{1/2}$$

N_1 et N_2 sont respectivement le nombre de coups pour la réflexion et le nombre de coups pour le fond, N_i est la valeur de la i ème mesure de la réflexion de contrôle ($N_i = N_{1i} - N_{2i}$), $\bar{N}$ est la moyenne des N_i et p est le nombre de mesures de la réflexion de contrôle.

De façon générale, la valeur expérimentale σ_e est en accord avec la valeur calculée σ_c .

APPENDICE II

Diméthyl-2,3 phénol : liste des facteurs de structure observés et calculés(x10)

H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)
2	0	0	171.6	210.1	17	4	0	124.3	114.0	3	3	1	184.3	197.5	9	1	2	41.0	37.8	16	5	2	45.6	44.0
6	0	0	216.2	227.3	20	4	0	50.6	46.5	5	3	1	125.6	179.6	10	1	2	32.1	22.9	17	5	2	16.1	17.5
8	0	0	320.6	371.1	21	4	0	52.8	54.9	6	3	1	32.6	28.9	11	1	2	44.3	47.0	18	5	2	27.3	24.2
10	0	0	216.4	195.9	22	4	0	27.5	32.1	7	3	1	36.6	36.0	12	1	2	86.5	74.8	19	5	2	11.3	10.8
12	0	0	340.8	371.7	1	5	0	29.9	29.4	8	3	1	99.0	92.5	13	1	2	100.9	93.1	20	5	2	14.3	20.5
14	0	0	123.4	104.6	2	5	0	65.2	61.8	9	3	1	41.7	33.7	14	1	2	35.1	27.9	1	6	2	25.1	21.9
16	0	0	92.3	56.3	3	5	0	33.8	36.5	11	3	1	30.3	30.1	15	1	2	32.7	30.1	2	6	2	9.7	13.6
18	0	0	20.2	17.2	4	5	0	28.0	31.6	12	3	1	18.0	19.3	16	1	2	140.0	126.4	3	6	2	8.4	9.0
20	0	0	56.7	39.9	7	5	0	18.9	21.1	13	3	1	22.7	26.7	17	1	2	104.3	97.1	4	6	2	19.7	16.8
22	0	0	90.0	102.5	9	5	0	39.3	43.6	15	3	1	70.2	71.8	18	1	2	125.7	114.8	9	6	2	19.4	19.9
24	0	0	114.1	115.5	10	5	0	28.2	30.3	16	3	1	69.7	78.7	19	1	2	83.7	73.1	10	6	2	3.0	2.6
26	0	0	20.6	13.3	14	5	0	24.2	25.8	17	3	1	49.2	57.9	20	1	2	44.5	37.1	12	6	2	15.4	18.0
30	0	0	15.6	18.6	16	5	0	18.6	18.4	19	3	1	87.1	107.4	21	1	2	70.7	64.1	13	6	2	9.6	7.9
3	1	0	97.0	95.6	17	5	0	15.9	19.7	21	3	1	33.2	37.2	22	1	2	58.8	51.0	14	6	2	10.5	13.0
4	1	0	80.7	74.1	19	5	0	13.8	14.8	23	3	1	18.6	15.2	23	1	2	36.8	31.3	15	6	2	12.4	14.2
5	1	0	85.1	85.9	21	5	0	19.1	27.0	24	3	1	18.6	8.9	24	1	2	20.5	18.6	1	7	2	11.3	7.0
6	1	0	219.1	226.3	0	6	0	130.8	133.7	0	4	1	83.3	71.3	26	1	2	18.0	16.0	2	7	2	12.9	9.8
7	1	0	203.9	216.9	1	6	0	52.6	58.7	1	4	1	33.9	31.6	28	1	2	13.0	15.3	5	0	3	150.8	164.0
8	1	0	50.0	41.4	2	6	0	38.3	41.4	2	4	1	99.9	96.3	29	1	2	11.9	13.1	6	0	3	98.3	97.7
9	1	0	145.7	140.3	4	6	0	46.8	49.2	3	4	1	55.2	49.9	0	2	2	215.4	211.0	7	0	3	119.0	114.8
10	1	0	75.8	67.7	5	6	0	30.2	33.9	4	4	1	64.1	60.4	1	2	2	138.5	128.9	8	0	3	90.8	91.3
11	1	0	176.5	165.2	6	6	0	29.7	29.5	5	4	1	21.1	20.6	2	2	2	220.5	241.9	9	0	3	18.1	14.8
12	1	0	89.8	83.2	7	6	0	19.1	17.5	6	4	1	72.3	71.2	3	2	2	135.9	113.2	10	0	3	69.3	67.2
13	1	0	36.3	26.1	8	6	0	16.7	18.2	8	4	1	61.1	60.8	4	2	2	116.9	103.7	11	0	3	49.3	48.2
14	1	0	105.6	85.4	9	6	0	17.4	22.9	9	4	1	77.2	72.6	5	2	2	219.4	213.8	12	0	3	46.5	37.7
15	1	0	134.9	120.4	10	6	0	14.4	17.2	9	4	1	76.9	72.6	6	2	2	56.0	46.6	13	0	3	48.2	48.0
16	1	0	92.3	85.8	11	6	0	13.9	16.6	11	4	1	21.2	22.9	7	2	2	35.4	30.5	14	0	3	120.3	118.1
17	1	0	73.3	62.4	12	6	0	37.7	41.7	12	4	1	42.6	38.8	8	2	2	45.3	47.7	15	0	3	69.3	71.9
18	1	0	55.2	53.2	13	6	0	13.8	16.3	13	4	1	47.0	46.9	9	2	2	39.5	35.1	16	0	3	12.7	8.4
19	1	0	26.6	21.1	16	6	0	12.5	15.7	14	4	1	66.0	68.7	10	2	2	125.3	115.4	17	0	3	132.6	136.6
21	1	0	51.7	49.3	17	6	0	11.4	13.2	15	4	1	56.9	59.7	11	2	2	65.6	60.5	18	0	3	71.0	70.2
22	1	0	51.7	49.3	1	7	0	32.0	39.3	16	4	1	45.3	43.7	12	2	2	93.3	72.0	19	0	3	62.0	58.5
23	1	0	57.5	56.4	3	7	0	24.7	31.0	18	4	1	81.1	75.8	13	2	2	41.8	36.7	20	0	3	82.5	84.1
26	1	0	25.4	25.2	4	7	0	25.5	27.3	19	4	1	28.8	26.8	14	2	2	19.1	20.7	21	0	3	21.6	20.0
29	1	0	22.7	26.2	8	7	0	9.6	8.6	20	4	1	57.5	60.4	15	2	2	101.6	88.3	22	0	3	12.4	11.4
30	1	0	13.6	12.4	4	0	1	45.7	44.2	21	4	1	27.8	24.2	16	2	2	86.3	74.0	23	0	3	33.7	34.3
0	2	0	218.2	211.5	5	0	1	35.9	52.9	22	4	1	21.4	21.0	17	2	2	112.4	99.2	24	0	3	22.5	23.1
1	2	0	175.5	148.6	6	0	1	132.6	144.0	23	4	1	18.5	23.4	19	2	2	75.0	68.0	25	0	3	10.0	7.1
2	2	0	105.5	108.1	7	0	1	67.0	72.6	0	5	1	89.3	83.2	21	2	2	16.9	14.6	26	0	3	13.1	16.8
3	2	0	24.6	7.3	8	0	1	30.4	21.9	1	5	1	88.3	81.9	22	2	2	38.0	32.6	27	0	3	8.2	10.1
4	2	0	159.8	154.3	9	0	1	98.5	69.6	2	5	1	91.7	80.3	23	2	2	15.7	17.3	0	1	3	11.6	4.0
5	2	0	166.2	158.2	10	0	1	197.5	178.3	3	5	1	68.8	69.2	24	2	2	18.5	21.6	1	1	3	65.2	61.5
6	2	0	34.3	33.5	11	0	1	130.4	99.4	4	5	1	67.9	59.5	25	2	2	15.4	12.8	2	1	3	67.5	65.4
7	2	0	56.0	44.8	12	0	1	52.7	46.5	5	5	1	31.2	25.5	26	2	2	17.7	21.5	3	1	3	94.3	89.7
8	2	0	152.0	136.4	13	0	1	256.7	240.3	6	5	1	39.6	33.3	27	2	2	13.6	14.9	4	1	3	42.3	29.7
9	2	0	118.2	100.6	14	0	1	22.0	17.9	7	5	1	29.5	28.0	28	2	2	9.1	9.3	5	1	3	52.9	39.2
10	2	0	46.7	42.8	15	0	1	170.0	157.4	8	5	1	23.3	16.8	0	3	2	20.3	18.3	6	1	3	63.5	52.8
11	2	0	108.5	100.6	17	0	1	37.5	34.6	10	5	1	35.6	29.9	1	3	2	43.2	36.1	7	1	3	28.2	27.0
12	2	0	23.8	19.4	20	0	1	31.1	26.5	11	5	1	38.6	36.0	2	3	2	156.4	142.4	8	1	3	73.4	71.7
13	2	0	77.3	82.2	21	0	1	46.0	45.8	12	5	1	24.6	27.9	3	3	2	88.9	79.1	9	1	3	54.4	49.4
15	2	0	136.3	147.0	25	0	1	21.0	23.5	13	5	1	26.8	26.8	4	3	2	48.7	42.0	10	1	3	46.1	45.6
16	2	0	100.9	100.6	26	0	1	27.3	22.3	14	5	1	39.4	36.4	5	3	2	95.6	82.5	11	1	3	14.4	15.9
17	2	0	121.8	120.8	30	0	1	13.5	15.0	16	5	1	32.4	27.9	6	3	2	41.4	29.2	12	1	3	20.0	24.0
18	2	0	38.0	40.2	1	1	1	163.8	188.2	17	5	1	26.4	27.9	7	3	2	21.8	16.3	13	1	3	50.8	45.5
19	2	0	17.4	13.8	4	1	1	266.0	311.1	18	5	1	39.0	34.5	8	3	2	12.8	10.9	14	1	3	52.4	52.6
20	2	0	106.7	100.7	5	1	1	90.8	78.3	19	5	1	26.7	26.7	9	3	2	38.9	34.2	15	1	3	61.2	62.0
21	2	0	29.2	32.0	6	1	1	204.0	220.1	20	5	1	25.3	25.0	10	3	2	17.4	9.9	16	1	3	79.6	83.9
22	2	0	15.4	10.0	7	1	1	29.9	10.1	21	5	1	28.3	31.5	11	3	2	29.6	18.4	17	1	3	33.4	29.2
24	2	0	14.7	13.2	8	1	1	119.9	101.1	1	6	1	51.5	44.9	12	3	2	76.6	70.8	18	1	3	40.0	40.2
27	2	0	12.8	13.4	9	1	1	107.3	85.0	2	6	1	20.9	19.9	14	3	2	88.7	82.7	19	1	3	42.1	41.6
28	2	0	11.4	13.8	10	1	1	146.2	123.9	3	6	1	51.0	47.4	15	3	2	29.1	24.4	20	1	3	16.0	14.9
29	2	0	11.4	14.3	11	1	1	38.9	35.0	4	6	1	25.4	27.0	16	3	2	54.8	49.1	21	1	3	43.4	46.2
1	3	0	41.0	24.7	12	1	1	211.3	197.0	11	6	1	21.6	18.1	17	3	2	38.3	35.0	22	1	3	31.5	32.6
2	3	0	48.8	38.0	14	1	1	148.6	125.9	13	6	1	26.2	28.5	20	3	2	11.7	11.7	23				

H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)
13	3	3	31.4	35.2	13	2	4	24.7	22.6	2	3	5	15.8	13.2
14	3	3	28.4	28.6	14	2	4	21.6	20.0	3	3	5	13.1	11.0
15	3	3	12.6	13.1	15	2	4	33.4	35.8	4	3	5	5.6	5.1
16	3	3	12.2	10.4	16	2	4	16.5	13.9	8	3	5	10.8	10.3
17	3	3	18.4	18.6	17	2	4	12.9	13.0	9	3	5	8.0	7.7
18	3	3	21.1	22.9	18	2	4	19.3	18.0	10	3	5	7.2	8.5
19	3	3	7.1	4.1	19	2	4	22.6	22.4	11	3	5	9.8	10.2
20	3	3	20.9	19.7	20	2	4	28.9	28.5	12	3	5	2.0	2.9
21	3	3	22.3	24.6	21	2	4	21.4	24.1	0	4	5	9.4	7.1
23	3	3	31.0	37.4	0	3	4	25.6	26.7	1	4	5	9.3	8.5
0	4	3	64.8	68.3	1	3	4	37.2	38.6	2	4	5	17.5	16.9
1	4	3	40.1	43.7	2	3	4	26.3	21.4	3	4	5	13.0	13.3
2	4	3	26.2	29.2	3	3	4	36.9	37.6	4	4	5	4.4	5.4
3	4	3	79.0	77.7	4	3	4	55.7	55.4	5	4	5	10.3	10.8
4	4	3	32.0	31.2	5	3	4	16.8	20.4					
5	4	3	26.3	27.6	6	3	4	8.4	8.7					
6	4	3	8.0	9.9	7	3	4	16.1	15.4					
8	4	3	22.1	22.0	8	3	4	19.9	21.9					
9	4	3	21.8	25.0	9	3	4	30.5	31.7					
10	4	3	29.1	32.2	10	3	4	14.0	13.2					
11	4	3	15.9	16.1	11	3	4	29.4	29.5					
12	4	3	23.3	24.8	12	3	4	21.6	21.5					
13	4	3	16.2	17.0	14	3	4	26.3	27.2					
14	4	3	13.8	15.7	15	3	4	6.9	3.2					
15	4	3	22.9	24.1	16	3	4	18.2	17.1					
16	4	3	28.7	33.0	17	3	4	18.3	19.9					
19	4	3	14.4	17.2	18	3	4	12.6	11.3					
20	4	3	11.1	11.6	19	3	4	7.2	6.4					
21	4	3	12.2	14.8	0	4	4	15.5	16.6					
0	5	3	12.4	11.8	1	4	4	14.4	12.3					
1	5	3	11.5	14.7	2	4	4	18.2	21.6					
2	5	3	10.1	11.5	3	4	4	37.7	37.3					
3	5	3	6.1	8.2	4	4	4	34.5	35.7					
4	5	3	11.7	8.9	5	4	4	48.1	46.5					
7	5	3	12.0	12.0	6	4	4	8.0	11.8					
8	5	3	11.2	10.5	7	4	4	22.0	22.0					
9	5	3	13.9	14.1	9	4	4	16.5	17.2					
11	5	3	11.3	13.5	10	4	4	16.1	17.5					
12	5	3	9.6	10.4	11	4	4	6.1	3.1					
13	5	3	18.8	19.1	12	4	4	7.9	7.5					
14	5	3	24.0	29.2	13	4	4	12.2	13.8					
15	5	3	11.9	13.7	14	4	4	6.9	9.4					
16	5	3	15.0	18.5	15	4	4	13.1	14.3					
0	6	3	7.7	11.7	16	4	4	11.7	12.8					
2	6	3	16.8	19.4	1	5	4	8.5	9.0					
5	6	3	30.1	29.7	2	5	4	17.7	20.1					
6	6	3	6.0	9.4	3	5	4	31.3	30.6					
7	6	3	26.3	29.1	4	5	4	15.5	17.4					
8	6	3	5.8	7.2	5	5	4	6.7	4.7					
10	6	3	5.1	9.0	7	5	4	32.4	32.3					
3	0	4	28.5	27.7	9	5	4	6.2	6.2					
4	0	4	35.5	29.9	10	5	4	9.3	10.9					
5	0	4	15.0	17.7	4	0	5	33.0	33.7					
6	0	4	10.8	12.6	5	0	5	13.2	14.9					
7	0	4	56.4	53.8	6	0	5	17.7	17.6					
8	0	4	12.9	14.0	8	0	5	7.5	2.0					
9	0	4	20.3	20.8	10	0	5	12.8	14.7					
10	0	4	37.8	36.6	10	0	5	14.8	14.7					
11	0	4	24.8	22.6	11	0	5	4.8	3.8					
12	0	4	28.0	28.7	15	0	5	27.5	27.9					
14	0	4	54.1	51.1	16	0	5	13.6	12.2					
15	0	4	54.3	57.6	17	0	5	7.1	7.2					
16	0	4	24.9	25.2	17	0	5	8.4	7.2					
17	0	4	24.6	24.0	3	1	5	25.2	26.6					
18	0	4	27.4	24.9	5	1	5	15.5	16.4					
19	0	4	23.2	20.4	6	1	5	27.4	28.9					
20	0	4	28.5	26.9	7	1	5	20.3	18.9					
22	0	4	24.0	24.0	8	1	5	10.4	12.4					
23	0	4	5.3	11.8	8	1	5	11.4	12.4					
0	1	4	18.1	16.2	9	1	5	20.0	19.5					
1	1	4	50.4	50.1	10	1	5	26.4	23.9					
2	1	4	66.1	62.5	11	1	5	24.4	23.6					
3	1	4	60.0	58.4	12	1	5	19.8	19.5					
4	1	4	14.0	13.6	13	1	5	12.6	13.8					
5	1	4	19.8	15.1	13	1	5	14.1	13.8					
6	1	4	19.0	20.2	14	1	5	14.4	17.9					
7	1	4	24.6	24.0	14	1	5	16.4	17.9					
8	1	4	35.7	37.4	15	1	5	19.7	19.7					
9	1	4	17.4	14.7	16	1	5	22.6	22.7					
10	1	4	35.1	34.4	17	1	5	9.4	11.4					
11	1	4	35.6	34.2	17	1	5	10.6	11.4					
12	1	4	12.4	12.1	0	2	5	37.8	33.7					
13	1	4	58.6	58.0	1	2	5	26.2	28.8					
14	1	4	51.1	47.7	3	2	5	10.5	11.9					
15	1	4	31.5	31.1	3	2	5	8.9	11.9					
16	1	4	25.6	24.9	4	2	5	15.5	17.3					
17	1	4	25.2	25.2	5	2	5	23.2	21.8					
18	1	4	14.1	16.0	6	2	5	13.9	15.8					
19	1	4	36.6	35.0	6	2	5	16.8	15.8					
20	1	4	23.8	23.0	7	2	5	12.8	10.5					
21	1	4	27.3	28.1	7	2	5	11.2	10.5					
22	1	4	23.2	28.2	8	2	5	25.1	27.7					
0	2	4	28.6	28.1	9	2	5	25.0	24.5					
1	2	4	67.9	69.4	10	2	5	8.4	8.9					
2	2	4	39.6	37.2	10	2	5	10.3	8.9					
3	2	4	76.3	73.8	11	2	5	8.6	10.0					
4	2	4	71.3	69.3	11	2	5	10.2	10.0					
5	2	4	37.6	38.9	12	2	5	25.2	26.4					
6	2	4	34.2	36.5	13	2	5	21.4	22.5					
7	2	4	21.7	22.6	14	2	5	11.5	14.1					
9	2	4	10.6	11.6	14	2	5	13.9	14.1					
10	2	4	32.1	33.9	15	2	5	14.7	15.5					
11	2	4	29.8	32.5	0	3	5	22.0	18.8					
12	2	4	9.2	8.7	1	3	5	10.8	8.6					

APPENDICE III

Méthyl. 2 bromo. 3 phénol : liste des facteurs de structure observés et calculés (x10)

H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)	H	K	L	F(0)	F(1)
2	0	0	445.6	402.4	10	0	0	179.9	183.8	4	8	1	113.9	87.9	1	7	2	92.3	97.3	9	8	2	39.4	21.0
6	0	0	450.9	448.4	11	0	0	53.3	49.0	4	9	1	291.9	305.7	1	8	2	452.1	450.0	9	9	2	72.8	91.9
8	0	0	90.9	93.9	12	0	0	118.0	117.7	4	10	1	97.4	96.8	1	10	2	199.1	210.5	9	10	2	32.0	47.6
10	0	0	81.4	68.8	0	10	0	238.0	207.7	4	11	1	104.4	109.3	1	11	2	41.7	38.5	9	11	2	75.4	97.9
12	0	0	291.8	296.4	1	10	0	387.8	377.7	4	12	1	190.9	178.2	1	12	2	38.8	38.4	10	0	2	42.5	43.6
1	1	0	46.1	26.3	2	10	0	322.9	307.5	4	13	1	140.5	145.5	1	13	2	33.7	23.8	10	1	2	42.5	66.6
2	1	0	606.1	648.4	3	10	0	268.6	261.4	4	14	1	55.7	61.4	1	14	2	117.7	116.7	10	2	2	42.6	74.9
3	1	0	493.1	566.9	4	10	0	183.2	157.4	4	15	1	84.0	101.6	2	0	2	994.4	984.7	10	3	2	198.1	239.6
4	1	0	406.6	424.8	6	10	0	177.7	169.3	5	1	1	475.0	502.9	2	1	2	186.8	128.8	10	4	2	42.4	17.2
5	1	0	414.8	441.1	7	10	0	179.2	192.5	5	2	1	390.4	388.6	2	2	2	611.5	494.3	10	5	2	74.3	97.4
6	1	0	235.0	250.2	8	10	0	147.3	136.6	5	3	1	516.1	501.3	2	3	2	366.0	288.6	10	6	2	40.8	41.9
7	1	0	448.3	471.5	10	10	0	71.4	51.5	5	4	1	417.3	400.4	2	4	2	547.9	446.6	0	1	3	136.9	203.3
8	1	0	329.6	342.8	11	10	0	49.3	56.2	5	5	1	301.7	280.0	2	5	2	122.9	104.9	0	3	3	684.9	756.9
9	1	0	388.2	424.0	1	11	0	189.2	191.3	5	6	1	401.6	392.0	2	6	2	509.0	479.5	0	5	3	146.1	153.9
10	1	0	256.0	270.0	2	11	0	107.7	98.6	5	9	1	160.4	174.3	2	8	2	121.1	152.6	0	7	3	308.2	309.8
11	1	0	211.3	223.9	3	11	0	139.7	134.9	5	10	1	178.3	178.7	2	9	2	107.5	112.5	0	9	3	184.2	186.0
12	1	0	88.7	90.6	4	11	0	119.7	107.7	5	11	1	207.4	205.1	2	10	2	42.6	55.0	0	11	3	128.2	133.5
13	1	0	142.6	138.5	5	11	0	170.4	177.2	5	13	1	77.8	93.6	2	11	2	41.5	61.3	0	13	3	68.8	95.7
15	1	0	53.6	57.7	6	11	0	191.4	196.6	5	14	1	50.9	83.9	2	12	2	171.5	203.6	1	2	3	89.8	83.4
0	2	0	99.1	92.9	7	11	0	189.9	180.3	6	0	1	629.2	693.0	3	1	2	141.9	115.6	1	3	3	36.5	41.4
2	2	0	541.8	579.5	8	11	0	73.6	82.2	6	1	1	256.7	244.1	3	2	2	551.1	462.9	1	4	3	145.1	151.1
4	2	0	517.4	539.2	9	11	0	160.0	175.0	6	2	1	309.5	280.4	3	3	2	91.9	85.4	1	5	3	412.8	439.9
5	2	0	392.0	413.2	10	11	0	65.2	60.6	6	3	1	355.2	354.8	3	4	2	450.3	419.4	1	6	3	36.6	21.5
6	2	0	132.2	142.9	0	12	0	274.4	271.1	6	4	1	269.8	272.8	3	5	2	297.1	271.9	1	7	3	372.6	361.6
7	2	0	373.7	398.7	1	12	0	99.5	117.1	6	5	1	96.6	91.2	3	6	2	147.4	136.6	1	8	3	225.2	219.0
13	2	0	61.7	52.8	2	12	0	375.0	381.8	6	6	1	384.3	383.7	3	7	2	244.3	247.0	1	9	3	127.8	124.8
14	2	0	85.7	78.3	4	12	0	197.6	202.6	6	7	1	188.6	196.4	3	8	2	364.5	385.3	1	10	3	73.6	77.3
15	2	0	63.0	55.5	5	12	0	66.5	78.3	6	8	1	223.1	240.9	3	9	2	143.9	146.5	1	11	3	168.7	166.7
1	3	0	180.7	156.5	6	12	0	112.0	124.6	6	9	1	201.2	197.2	3	10	2	205.2	221.5	1	12	3	31.9	32.0
2	3	0	473.2	491.8	7	12	0	51.1	59.0	6	10	1	172.1	166.2	3	11	2	94.4	98.2	2	13	3	76.8	87.0
3	3	0	220.1	191.7	8	12	0	37.1	42.8	6	12	1	194.0	207.9	3	11	2	94.4	98.2	2	13	3	188.9	221.0
4	3	0	284.2	314.0	9	12	0	58.5	71.0	6	13	1	90.1	103.0	3	12	2	73.8	88.2	2	1	3	283.9	350.1
5	3	0	115.0	107.8	10	12	0	51.4	58.3	7	1	1	239.9	258.5	3	13	2	31.9	60.2	2	2	3	139.3	160.8
6	3	0	944.7	986.9	3	13	0	112.0	100.6	7	2	1	407.8	417.0	3	14	2	98.4	108.8	2	3	3	358.4	407.1
7	3	0	65.4	52.3	4	13	0	83.1	83.4	7	3	1	82.6	85.4	4	0	2	790.7	658.9	2	4	3	140.2	128.8
8	3	0	382.3	342.9	5	13	0	112.4	109.6	7	4	1	445.9	453.4	4	1	2	589.9	497.5	2	5	3	196.5	184.7
10	3	0	360.8	374.9	6	13	0	66.6	73.3	7	5	1	234.3	250.7	4	2	2	179.0	145.5	2	6	3	127.5	137.4
12	3	0	192.6	193.1	7	13	0	110.5	116.4	7	7	1	78.1	92.2	4	3	2	480.5	429.9	2	7	3	169.1	160.5
14	3	0	110.8	94.9	8	13	0	91.3	108.3	7	8	1	345.9	340.8	4	4	2	289.5	265.2	2	8	3	62.7	58.7
15	3	0	50.0	34.2	9	13	0	71.4	86.9	7	9	1	171.0	181.9	4	5	2	131.2	120.8	2	9	3	337.3	329.6
0	4	0	785.9	844.1	0	14	0	67.1	48.2	7	10	1	160.9	175.1	4	6	2	306.1	308.5	2	10	3	39.6	32.9
1	4	0	804.0	1031.3	1	14	0	168.9	171.3	7	11	1	116.2	97.7	4	7	2	40.2	25.9	2	11	3	82.2	80.7
2	4	0	564.3	572.4	2	14	0	81.1	84.5	8	0	1	479.2	526.3	4	8	2	111.5	131.8	2	12	3	50.8	48.5
3	4	0	758.1	875.5	3	14	0	179.6	173.0	8	1	1	185.6	169.4	4	9	2	175.0	186.1	2	13	3	73.4	95.5
4	4	0	511.8	526.1	5	14	0	76.6	78.8	8	2	1	296.7	296.6	4	10	2	169.9	209.1	3	1	3	369.9	402.1
5	4	0	388.3	421.5	7	14	0	78.1	102.1	8	3	1	77.0	81.0	4	11	2	74.3	102.9	3	2	3	191.8	188.2
6	4	0	243.8	235.0	2	15	0	59.6	58.7	8	4	1	316.5	290.9	4	12	2	133.7	171.3	3	3	3	30.1	39.2
7	4	0	164.8	166.4	0	3	1	979.6	1115.9	8	6	1	366.4	364.1	5	1	2	432.1	394.4	3	4	3	202.4	209.4
8	4	0	66.4	68.9	0	5	1	403.0	383.0	8	7	1	79.5	79.5	5	2	2	36.1	22.9	3	5	3	339.8	323.9
11	4	0	77.7	88.4	0	7	1	491.2	468.0	8	7	1	89.0	84.5	5	3	2	319.1	330.8	3	6	3	64.4	70.7
13	4	0	104.7	102.7	0	9	1	483.1	488.9	8	9	1	119.5	114.3	5	5	2	282.4	300.4	3	7	3	232.7	234.1
15	4	0	66.2	67.6	0	11	1	214.9	206.4	8	10	1	89.6	88.7	5	6	2	39.8	61.3	3	8	3	121.2	122.2
1	5	0	390.5	366.0	0	13	1	160.7	174.0	8	11	1	66.1	70.9	5	7	2	236.0	254.7	3	9	3	40.9	37.4
2	5	0	135.9	133.0	0	15	1	188.1	190.4	8	12	1	139.9	173.3	5	8	2	148.9	184.6	3	10	3	102.4	99.7
3	5	0	275.2	278.1	1	1	1	814.5	914.8	9	2	1	319.1	356.5	5	9	2	42.6	52.2	3	11	3	174.4	184.2
4	5	0	133.7	135.6	1	2	1	122.0	104.8	9	4	1	320.2	331.0	5	10	2	89.4	110.4	3	12	3	29.8	22.1
5	5	0	490.5	486.0	1	3	1	168.2	159.4	9	8	1	222.2	227.4	5	11	2	137.9	156.1	3	13	3	79.3	89.4
6	5	0	226.5	240.6	1	3	1	206.8	159.4	9	9	1	73.3	47.0	5	12	2	34.3	33.1	4	0	3	180.8	195.6
7	5	0	433.6	449.7	1	5	1	839.6	856.5	9	10	1	156.2	181.2	5	13	2	74.2	82.4	4	1	3	322.0	328.1
8	5	0	167.8	159.3	1	6	1	276.8	263.3	9	11	1	62.4	68.2	5	14	2	109.3	88.4	4	2	3	163.9	169.3
9	5	0	312.4	319.3	1	7	1	532.3	554.6	10	0	1	420.7	446.6	5	15	2	277.5	280.2	4	3	3	365.9	367.0
10	5	0	111.4	121.4	1	8	1	111.7	106.6	10	1	1	111.4	128.3	6	1	2	242.2	208.8	4	4	3	130.0	127.3
11	5	0	261.8	262.3																				

H	K	L	F(0)	F(C)	H	K	L	F(0)	F(C)
7	10	3	115.0	129.5	6	2	4	78.6	70.4
8	0	3	171.9	170.6	6	3	4	203.9	201.0
8	1	3	40.6	58.3	6	4	4	90.4	87.4
8	2	3	196.5	183.8	6	5	4	120.1	114.0
8	3	3	102.2	96.3	6	6	4	117.0	97.5
8	4	3	121.4	119.0	6	7	4	62.4	72.1
8	5	3	41.1	34.3	6	8	4	31.4	8.9
8	6	3	248.6	234.9	6	9	4	70.9	83.5
8	7	3	90.7	92.7	7	1	4	133.9	146.1
8	8	3	70.1	71.0	7	2	4	150.9	145.0
8	9	3	32.7	42.2	7	3	4	37.2	32.2
8	10	3	49.9	73.1	7	4	4	59.4	68.4
9	1	3	92.1	81.0	7	5	4	147.2	154.1
9	2	3	196.3	188.1	7	6	4	34.5	31.1
9	3	3	41.1	43.1	7	7	4	106.1	115.3
9	4	3	187.8	196.4	7	8	4	53.1	54.9
9	5	3	78.6	62.7	8	0	4	37.0	23.7
9	6	3	38.4	21.5	8	1	4	140.3	144.9
9	7	3	36.1	43.7	8	2	4	36.7	57.6
9	8	3	139.3	159.0	8	3	4	137.8	142.6
9	9	3	49.8	51.5	8	4	4	35.3	54.8
10	0	3	216.2	217.1	8	5	4	33.9	46.5
10	1	3	40.5	40.2	8	6	4	52.6	69.8
10	2	3	99.1	97.9	8	7	4	53.5	67.0
10	3	3	39.6	30.3	9	1	4	135.8	143.1
10	4	3	128.2	128.9	9	2	4	34.7	13.9
10	5	3	37.2	28.0	9	3	4	33.8	27.9
10	6	3	141.6	137.4	9	4	4	48.9	60.3
10	7	3	32.1	40.8	9	5	4	87.3	101.6
10	8	3	41.6	38.3	9	6	4	27.5	17.1
11	1	3	37.9	32.6	9	7	4	86.5	108.4
11	2	3	120.2	126.6	10	0	4	66.4	78.2
11	3	3	36.5	45.6	10	1	4	31.9	26.4
11	4	3	121.7	129.8	10	2	4	31.2	29.8
11	5	3	33.1	31.7	10	3	4	123.5	148.3
11	6	3	30.3	21.1					
11	7	3	57.8	68.6					
12	0	3	122.7	119.0					
12	1	3	33.6	23.2					
12	2	3	53.8	51.4					
12	3	3	144.7	107.3					
12	4	3	55.3	55.3					
13	1	3	27.1	42.8					
13	2	3	87.3	94.6					
0	2	4	182.2	203.3					
0	4	4	181.9	173.4					
0	6	4	207.6	207.6					
0	8	4	158.5	169.6					
0	10	4	54.1	53.9					
1	1	4	47.4	48.9					
1	2	4	215.4	249.2					
1	3	4	28.4	26.5					
1	4	4	245.4	245.1					
1	5	4	34.8	21.0					
1	6	4	36.6	16.8					
1	7	4	68.0	50.3					
1	8	4	239.0	242.9					
1	9	4	74.4	83.1					
1	10	4	80.1	87.0					
1	11	4	40.1	55.6					
2	0	4	223.3	246.8					
2	1	4	38.4	56.1					
2	2	4	129.3	147.8					
2	3	4	157.1	166.3					
2	4	4	207.1	202.0					
2	5	4	35.4	43.9					
2	6	4	244.7	244.6					
2	7	4	37.3	26.4					
2	8	4	36.4	27.2					
2	9	4	34.1	45.8					
2	10	4	88.8	112.9					
2	11	4	45.3	65.2					
3	1	4	169.7	173.1					
3	2	4	272.4	277.4					
3	3	4	32.2	22.8					
3	4	4	260.9	248.8					
3	5	4	104.6	99.9					
3	6	4	55.8	43.7					
3	7	4	143.7	145.0					
3	8	4	123.0	111.0					
3	9	4	46.9	30.6					
3	10	4	106.7	126.9					
4	0	4	366.4	380.0					
4	1	4	177.1	158.2					
4	2	4	61.4	53.8					
4	3	4	144.0	136.2					
4	4	4	102.1	96.1					
4	5	4	55.4	44.2					
4	6	4	160.9	152.7					
4	7	4	71.8	85.3					
4	8	4	102.3	98.1					
4	9	4	110.8	113.0					
4	10	4	53.0	63.9					
5	1	4	141.0	132.8					
5	2	4	93.6	88.2					
5	3	4	57.0	49.9					
5	4	4	138.7	131.8					
5	5	4	163.2	161.9					
5	6	4	55.6	68.9					
5	7	4	108.2	93.5					
5	8	4	137.0	138.0					
5	9	4	52.0	40.3					
6	0	4	136.7	127.4					
6	1	4	151.2	153.8					

APPENDICE IV

Ditertiobutyl-2,6 paracrésol : liste des facteurs de structure observés et calculés(x10)

H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)	H	K	L	F(O)	F(C)
2	0	0	368.5	382.5	9	13	0	22.2	24.7	8	9	1	122.2	98.0	3	4	2	441.0	475.9	5	7	2	55.4	73.7
4	0	0	131.4	114.0	0	14	0	19.5	12.3	7	9	1	71.9	72.5	4	4	2	154.8	133.8	1	17	2	53.0	51.3
6	0	0	283.1	234.7	1	14	0	45.2	46.6	8	9	1	49.5	36.7	5	4	2	203.1	186.6	2	17	2	47.1	56.0
1	1	0	465.5	517.2	2	14	0	104.1	103.1	11	9	1	21.9	30.9	7	4	2	61.1	58.6	3	17	2	34.6	32.3
2	1	0	311.0	300.7	4	14	0	54.6	52.9	0	10	1	130.4	96.5	8	4	2	47.7	44.0	5	17	2	32.8	43.2
1	2	10	32.4	25.2	5	14	0	56.8	51.7	1	10	1	84.9	75.1	9	4	2	92.0	69.8	6	17	2	27.0	30.9
3	1	0	236.9	218.5	7	14	0	29.6	39.7	2	10	1	229.2	211.5	10	4	2	72.3	71.8	0	16	2	42.7	47.1
5	1	10	63.1	63.2	1	15	0	61.2	64.6	3	10	1	85.4	87.4	11	4	2	39.0	46.4	1	18	2	51.2	63.1
6	1	0	54.3	39.5	5	15	0	45.2	45.4	4	10	1	204.7	214.0	12	4	2	28.4	41.6	4	18	2	23.1	26.5
7	1	0	155.3	141.1	6	15	0	37.7	47.6	5	10	1	67.6	35.4	0	5	2	93.7	98.6	2	0	3	113.8	108.8
8	1	0	195.3	183.7	0	16	0	21.7	29.7	6	10	1	37.6	23.3	1	5	2	79.0	77.6	3	0	3	81.7	69.0
10	1	0	52.4	57.2	2	16	0	36.8	34.4	7	10	1	65.3	58.9	2	5	2	313.3	331.2	4	0	3	243.3	261.9
0	2	0	396.2	342.3	4	16	0	40.9	39.0	9	10	1	32.8	41.5	3	5	2	470.3	511.1	5	0	3	33.5	27.0
1	2	0	243.6	232.4	0	18	0	62.6	37.9	11	10	1	24.0	41.5	4	5	2	301.6	320.0	6	0	3	122.5	123.0
2	2	10	65.1	58.2	2	18	0	24.7	29.9	0	11	1	88.5	91.1	5	5	2	181.5	141.5	9	0	3	87.5	85.4
3	2	0	136.9	144.0	4	18	0	22.9	18.7	1	11	1	79.8	73.4	6	5	2	46.5	39.7	0	1	3	123.6	129.3
4	2	0	96.6	102.1	5	18	0	22.4	18.5	3	11	1	75.3	57.4	7	5	2	47.9	40.6	1	1	3	180.3	169.4
5	2	0	356.4	328.1	3	0	1	417.5	417.9	4	11	1	210.4	180.8	8	5	2	55.3	51.5	2	1	3	89.6	90.0
5	2	10	36.1	50.0	4	0	1	104.5	98.6	5	11	1	159.1	152.9	9	5	2	77.3	64.2	3	1	3	170.1	204.4
6	2	0	167.7	150.1	5	0	1	70.4	62.8	6	11	1	45.7	36.1	10	5	2	71.8	63.5	4	1	3	32.8	36.9
7	2	0	217.3	201.7	6	0	1	64.3	61.8	7	11	1	65.2	55.0	0	6	2	24.8	26.7	5	1	3	77.0	55.1
8	2	0	87.1	67.9	7	0	1	107.0	89.7	9	11	1	38.8	42.5	1	6	2	306.4	266.5	6	1	3	163.2	148.0
9	2	0	66.0	67.8	8	0	1	99.8	51.3	0	12	1	120.7	121.5	2	6	2	303.0	290.0	7	1	3	96.2	111.2
1	3	0	509.3	521.6	10	0	1	43.7	46.3	1	12	1	61.3	40.4	3	6	2	56.9	53.0	8	1	3	77.4	69.1
3	3	0	385.2	371.4	3	1	1	395.2	398.2	2	12	1	43.3	31.9	4	6	2	216.4	193.6	9	1	3	62.8	53.7
4	3	0	179.7	203.6	5	1	1	264.8	257.1	3	12	1	130.2	121.7	5	6	2	338.6	276.2	10	1	3	47.0	47.2
5	3	0	197.4	200.6	4	1	1	144.7	120.6	5	12	1	53.3	48.1	6	6	2	113.0	103.3	11	1	3	41.3	55.1
6	3	0	79.0	58.2	6	1	1	67.7	46.8	6	12	1	65.5	50.3	7	6	2	58.2	38.3	12	1	3	38.7	60.9
7	3	0	35.5	44.5	7	1	1	206.0	168.6	9	12	1	41.2	44.6	8	6	2	101.9	89.5	0	2	3	145.8	161.6
8	3	0	211.8	189.1	9	1	1	66.8	57.9	10	12	1	33.3	49.0	9	6	2	83.5	76.8	1	2	3	47.5	32.9
10	3	0	53.0	59.4	10	1	1	62.0	57.4	2	13	1	180.3	172.2	0	7	2	198.6	164.3	2	2	3	203.5	225.8
9	3	0	53.4	47.6	11	1	1	37.3	46.7	3	13	1	105.1	98.6	1	7	2	323.6	270.0	3	2	3	132.7	134.2
0	4	0	289.8	303.2	0	2	1	368.5	398.5	4	13	1	120.8	123.0	2	7	2	247.7	236.0	4	2	3	209.7	229.9
1	4	0	185.3	148.9	2	2	1	456.1	504.9	9	13	1	30.4	38.2	3	7	2	168.0	123.4	5	2	3	132.6	109.9
2	4	0	370.2	389.2	3	2	1	334.2	370.0	5	13	1	62.8	63.4	4	7	2	215.6	160.6	7	2	3	46.1	35.7
3	4	10	32.7	25.2	4	2	1	193.7	198.3	6	13	1	60.1	55.6	5	7	2	127.0	107.3	8	2	3	134.9	112.9
4	4	0	130.1	115.4	5	2	1	322.0	286.1	1	14	1	51.4	54.6	6	7	2	218.7	190.3	9	2	3	59.4	61.7
4	4	0	321.2	289.2	6	2	1	74.4	71.5	2	14	1	58.9	53.3	7	7	2	166.2	134.6	10	2	3	72.4	60.3
5	4	0	50.8	62.1	8	2	1	34.7	27.3	3	14	1	97.3	99.6	8	7	2	66.2	56.9	6	2	3	69.7	57.9
6	4	0	63.5	59.5	9	2	1	54.9	41.5	4	14	1	66.9	71.7	9	7	2	66.8	60.1	0	3	3	100.4	83.9
8	4	0	63.4	58.5	10	2	1	41.6	37.9	5	14	1	22.3	20.1	0	8	2	40.3	29.2	1	3	3	29.6	30.2
9	4	0	85.0	71.3	0	3	1	479.6	529.8	6	14	1	54.1	53.1	1	8	2	69.4	56.5	2	3	3	101.4	96.2
10	4	0	44.0	37.4	1	3	1	436.9	476.4	0	15	1	149.3	143.3	2	8	2	81.0	82.1	3	3	3	139.6	119.7
1	5	0	52.3	28.1	2	3	1	227.4	227.9	1	15	1	34.4	38.9	3	8	2	78.5	66.3	4	3	3	208.4	201.6
3	5	0	284.9	317.1	3	3	1	348.8	349.0	2	15	1	72.1	68.0	4	8	2	76.7	75.4	5	3	3	34.5	35.7
4	5	0	287.0	251.3	4	3	1	277.9	257.9	3	15	1	47.8	49.5	5	8	2	162.7	139.2	6	3	3	182.5	159.1
5	5	0	32.7	51.7	5	3	1	276.3	249.9	4	15	1	33.0	31.6	6	8	2	117.3	91.3	8	3	3	120.8	104.4
8	5	0	38.7	52.5	6	3	1	43.1	42.7	7	15	1	30.5	35.3	7	8	2	112.9	87.0	9	3	3	39.0	29.5
9	5	0	70.7	68.0	8	3	1	93.7	80.7	8	15	1	28.0	35.7	0	9	2	84.8	68.7	10	3	3	40.8	46.6
10	5	0	51.7	46.0	9	3	1	103.9	94.0	1	16	1	70.6	77.6	1	9	2	172.7	161.0	11	3	3	42.8	67.1
0	6	10	32.6	23.8	7	3	1	34.0	20.4	2	16	1	75.1	84.0	2	9	2	74.6	97.2	12	3	3	22.1	42.9
1	6	10	239.1	201.5	10	3	1	37.0	33.3	6	16	1	33.9	36.6	4	9	2	109.9	84.8	0	4	3	54.9	66.6
1	6	10	48.4	33.6	0	4	1	77.8	73.4	7	16	1	22.1	32.3	5	9	2	89.4	62.7	1	4	3	104.3	102.4
2	6	10	167.5	172.4	1	4	1	410.6	400.2	1	17	1	34.3	39.7	6	9	2	178.6	144.6	2	4	3	43.9	39.0
3	6	10	229.5	195.6	2	4	1	294.3	291.7	5	17	1	26.6	25.2	7	9	2	58.7	55.9	3	4	3	242.3	242.5
4	6	10	37.0	21.2	3	4	1	428.3	398.9	1	18	1	32.1	31.1	8	9	2	41.0	29.2	4	4	3	176.0	150.4
5	6	10	55.6	51.7	4	4	1	341.7	324.1	2	18	1	27.0	23.8	9	9	2	44.3	51.2	5	4	3	117.7	95.1
7	6	10	109.0	110.5	5	4	1	115.7	108.8	1	19	1	25.6	13.3	0	10	2	80.0	42.0	6	4	3	135.5	107.6
10	6	10	42.7	44.6	6	4	1	128.7	113.1	1	0	2	272.1	269.0	2	10	2	129.8	129.6	7	4	3	99.6	90.6
1	7	0	102.8	81.9	7	4	1	94.3	92.1	2	0	2	130.3	133.1	3	10	2	45.6	38.0	8	4	3	48.7	47.1
2	7	0	192.2	161.7	9	4	1	125.2	100.3	3	0	2	58.4	52.8	5	10	2	83.8	64.0	9	4	3	126.3	115.6
3	7	0	256.0	205.0	10	4	1	90.6	83.3	4	0	2	40.6	27.8	6	10	2	77.6	70.2	11	4	3	55.6	77.3
5	7	0	58.0	71.5	0	5	1	252.7	253.1	5	0	2	91.6	95.6	7	10	2	43.4	32.5	0	5	3	212.8	243.5
7	7	0	205.3	184.4	1	5	1	441.5																

H	K	L	F(0)	F(C)	H	K	L	F(0)	F(C)	H	K	L	F(0)	F(C)	H	K	L	F(0)	F(C)	H	K	L	F(0)	F(C)
3	9	3	57.0	60.7	U	5	4	42.8	51.7	10	2	5	28.3	38.4	8	0	6	65.4	74.5	U	1	7	14.0	21.1
4	9	3	174.2	167.3	1	5	4	54.2	39.7	0	3	5	80.1	91.4	U	1	6	12.0	12.4	1	1	7	67.3	72.1
5	9	3	84.3	84.8	2	5	4	216.8	188.8	1	3	5	163.0	170.5	1	1	6	99.7	92.2	2	1	7	68.9	72.6
6	9	3	34.6	30.6	3	5	4	131.0	99.4	2	3	5	96.8	97.2	2	1	6	104.2	95.9	3	1	7	41.4	43.6
7	9	3	105.1	88.9	4	5	4	109.2	90.9	3	3	5	113.2	97.4	3	1	6	112.5	118.2	4	1	7	87.1	87.3
8	9	3	47.8	44.7	5	5	4	72.7	67.0	4	3	5	141.9	136.0	4	1	6	39.8	35.6	5	1	7	76.5	74.8
9	9	3	35.3	36.9	6	5	4	66.0	60.7	5	3	5	41.2	47.0	5	1	6	165.1	164.3	6	1	7	92.5	101.4
U	0	3	119.2	94.4	7	5	4	69.9	64.7	6	3	5	114.3	113.5	6	1	6	147.5	136.6	7	1	7	44.6	44.2
1	10	3	73.1	66.0	11	5	4	62.6	90.8	7	3	5	86.4	71.7	8	1	6	34.7	31.2	1	2	7	61.0	52.0
2	10	3	115.4	110.5	1	6	4	175.0	163.1	8	3	5	105.4	111.6	U	2	6	138.5	145.0	2	2	7	86.8	91.8
3	10	3	36.4	30.5	2	6	4	106.2	84.7	0	4	5	211.0	191.2	1	2	6	46.4	42.4	3	2	7	123.4	137.3
4	10	3	43.3	46.1	3	6	4	65.0	53.3	1	4	5	64.6	63.6	2	2	6	82.0	78.3	4	2	7	77.7	82.5
7	10	3	87.5	90.4	4	6	4	153.8	135.4	2	4	5	48.9	38.4	3	2	6	128.2	127.6	5	2	7	122.0	118.1
8	10	3	52.5	58.0	5	6	4	74.6	68.3	3	4	5	131.3	107.5	4	2	6	192.0	196.9	6	2	7	58.9	70.6
0	11	3	167.3	149.4	6	6	4	35.6	32.7	4	4	5	113.3	112.3	5	2	6	177.4	172.7	U	3	7	136.2	146.6
1	11	3	70.7	78.2	7	6	4	69.9	70.5	5	4	5	41.4	45.0	6	2	6	83.2	86.4	1	3	7	41.0	41.4
2	11	3	109.7	112.6	8	6	4	35.0	28.2	6	4	5	122.0	109.2	7	2	6	66.7	65.2	2	3	7	55.9	64.0
3	11	3	125.5	115.7	9	6	4	37.2	44.4	8	4	5	54.6	58.2	U	3	6	108.8	104.3	3	3	7	243.7	240.8
4	11	3	58.3	66.0	10	6	4	26.8	34.8	9	4	5	31.5	30.1	1	3	6	39.6	27.7	4	3	7	150.4	149.6
7	11	3	37.8	41.5	U	7	4	41.6	29.9	0	5	5	67.6	65.5	2	3	6	147.8	151.7	8	3	7	23.6	29.9
8	11	3	40.6	36.1	1	7	4	40.6	33.9	1	5	5	129.1	131.2	3	3	6	64.7	54.8	9	3	7	24.8	32.9
9	11	3	26.9	39.2	2	7	4	89.4	85.3	2	5	5	83.5	80.7	4	3	6	188.3	170.7	1	4	7	88.9	88.1
0	12	3	32.7	39.2	3	7	4	74.2	67.6	3	5	5	77.8	75.4	5	3	6	93.2	93.2	2	4	7	74.5	84.6
1	12	3	69.7	74.2	4	7	4	90.7	74.7	4	5	5	83.2	84.3	6	3	6	68.8	69.2	3	4	7	133.0	125.7
3	12	3	73.0	69.1	5	7	4	56.4	47.9	5	5	5	79.7	73.9	7	3	6	33.8	36.8	4	4	7	190.4	198.3
4	12	3	36.4	34.0	6	7	4	63.8	48.4	6	5	5	38.5	17.0	U	4	6	233.6	234.5	5	4	7	51.5	48.1
7	12	3	30.6	31.9	7	7	4	52.0	65.3	7	5	5	42.5	52.4	1	4	6	61.8	62.3	6	4	7	46.5	42.1
8	12	3	20.4	16.0	8	7	4	40.4	46.2	8	5	5	46.2	43.8	2	4	6	158.1	156.1	1	5	7	197.1	191.7
9	12	3	23.4	26.7	9	7	4	24.6	27.0	10	5	5	31.9	47.1	3	4	6	230.4	223.7	2	5	7	189.1	186.0
0	13	3	40.7	36.7	10	7	4	30.5	38.1	U	6	5	92.8	88.0	5	4	6	158.6	147.2	3	5	7	52.5	52.1
1	13	3	39.0	41.3	U	8	4	103.9	81.7	1	6	5	196.2	194.0	6	4	6	30.4	32.9	4	5	7	155.1	136.3
2	13	3	107.0	132.4	1	8	4	67.2	55.2	2	6	5	55.2	50.4	7	4	6	59.7	63.5	5	5	7	74.0	82.8
3	13	3	31.7	31.4	3	8	4	126.8	116.3	3	6	5	29.6	23.2	U	5	6	83.3	95.0	7	5	7	28.8	27.8
4	13	3	31.8	35.3	4	8	4	87.3	81.8	4	6	5	64.7	71.9	1	5	6	79.3	80.3	U	6	7	36.8	37.9
5	13	3	44.5	52.4	8	8	4	59.6	60.6	6	6	5	34.6	37.8	2	5	6	234.2	242.3	1	6	7	151.9	136.8
9	13	3	26.7	45.7	U	9	4	139.7	113.5	8	6	5	49.3	51.8	3	5	6	274.1	275.2	2	6	7	226.8	219.0
0	14	3	66.1	68.9	1	9	4	69.8	65.2	U	7	5	70.0	72.1	4	5	6	103.8	103.4	2	6	7	225.3	219.0
1	14	3	60.2	62.3	2	9	4	143.5	127.4	1	7	5	67.6	57.8	5	5	6	140.7	127.9	3	6	7	68.5	74.9
2	14	3	36.3	39.0	3	9	4	106.8	91.2	2	7	5	50.9	46.5	U	5	6	31.9	33.1	4	6	7	68.5	72.7
4	14	3	75.0	74.5	5	9	4	48.4	65.2	3	7	5	46.1	53.4	7	5	6	61.8	62.3	5	6	7	140.1	135.8
5	14	3	31.6	25.6	6	9	4	56.1	56.2	4	7	5	42.0	42.8	9	5	6	25.3	39.2	8	6	7	40.0	58.5
0	15	3	117.9	124.2	7	9	4	71.5	77.7	5	7	5	83.3	83.7	10	5	6	20.7	31.3	0	7	7	176.7	175.6
1	15	3	61.4	68.0	8	9	4	67.0	77.2	6	7	5	85.5	95.4	U	6	6	74.1	58.5	2	7	7	165.0	183.8
7	15	3	58.3	79.5	9	9	4	39.7	53.7	8	7	5	26.5	23.1	1	6	6	100.9	110.8	3	7	7	44.6	49.7
0	16	3	57.4	57.4	U	10	4	40.3	39.3	U	8	5	173.7	168.9	2	6	6	51.9	47.1	4	7	7	44.8	40.1
1	16	3	68.0	81.2	1	10	4	111.8	119.4	1	8	5	145.1	129.6	3	6	6	75.6	67.0	6	7	7	47.5	52.4
2	16	3	31.4	38.1	2	10	4	192.1	185.1	2	8	5	107.1	112.3	4	6	6	39.5	42.4	8	7	7	28.7	46.7
3	16	3	39.2	39.2	4	10	4	36.1	36.7	3	8	5	130.5	127.1	5	6	6	78.4	86.9	U	8	7	191.0	172.3
5	16	3	33.4	47.7	5	10	4	33.3	37.5	4	8	5	51.3	48.4	6	6	6	68.3	81.3	1	8	7	98.7	103.8
6	16	3	39.4	62.8	6	10	4	46.6	44.6	5	8	5	34.4	36.7	7	6	6	58.4	56.8	2	8	7	27.6	32.5
0	17	3	79.1	99.8	7	10	4	45.3	48.5	6	8	5	136.6	128.9	9	6	6	27.7	49.5	3	8	7	47.9	43.9
3	17	3	33.9	44.4	U	11	4	94.9	94.9	7	8	5	32.9	23.9	U	7	6	170.8	159.9	4	8	7	52.5	52.3
5	17	3	25.0	39.8	1	11	4	36.0	33.9	8	8	5	32.9	31.1	1	7	6	285.3	293.3	7	8	7	50.3	59.9
0	18	3	50.2	70.3	2	11	4	161.6	172.7	1	9	5	235.2	240.8	2	7	6	135.4	122.7	U	9	7	81.0	84.3
1	18	3	44.8	66.5	3	11	4	31.4	33.3	2	9	5	88.5	79.4	3	7	6	72.5	77.8	3	9	7	73.3	74.9
2	18	3	39.4	52.2	4	11	4	62.9	65.8	3	9	5	42.8	35.5	5	7	6	90.5	95.7	4	9	7	53.1	45.3
1	U	4	77.9	76.0	6	11	4	56.0	55.4	4	9	5	82.7	86.4	6	7	6	81.1	72.1	6	9	7	41.5	43.1
2	U	4	177.6	176.9	7	11	4	24.8	19.2	5	9	5	41.4	43.3	7	7	6	25.1	30.0	8	9	7	20.8	24.1
3	U	4	235.2	265.0	8	11	4	31.1	35.1	6	9	5	61.4	66.8	7	8	6	28.4	33.0	U	10	7	72.0	77.8
4	U	4	81.4	91.7	1	12	4	89.5	89.1	7	9	5	87.8	79.8	U	8	6	198.2	183.5	2	10	7	64.6	59.8
5	U	4	98.7	76.0	2	12	4	33.3	37.1	U	10	5	135.9	124.5	1	8	6	47.0	38.7	3	10	7	24.8	22.9
6	U	4	32.5	10.0	4	12	4	135.5	138.2	1	10	5	32.9	37.8	2	8	6	133.4	109.8	U	11	7	58.3	54.7
7	U	4	277.9	245.6	5	12	4	81.8	97.8	2	10	5	108.1	121.8	3	8	6	66.0	61.7	U	12	7	27.3	20.0
0	U	4	62.0	62.9	7	12	4	29.8	27.6	3	10	5	118.6	108.9	4	8	6	29.1	33.3	3	13	7	50.5	49.3
1	U	4	87.1	89.8	9	12	4	17.1	30.5															

M	K	L	F(°)	F(C)
4	4	8	63.6	62.5
7	4	8	30.7	23.9
0	5	8	60.5	51.2
1	5	8	28.5	20.8
2	5	8	28.7	29.7
3	5	8	76.7	73.1
4	5	8	72.4	78.8
5	5	8	45.4	30.0
8	5	8	35.1	41.3
0	6	8	102.1	80.9
1	6	8	66.9	63.2
2	6	8	97.2	94.5
5	6	8	40.3	35.8
8	6	8	23.9	42.4
0	7	8	156.3	131.9
1	7	8	88.1	85.5
2	7	8	46.2	42.9
3	7	8	55.1	56.1
4	7	8	40.0	38.8
7	7	8	46.1	56.9
0	8	8	99.5	97.2
1	8	8	176.4	117.7
2	8	8	42.6	38.6
3	8	8	31.2	32.8
5	8	8	55.1	53.0
7	8	8	56.5	76.5
0	9	8	175.3	151.1
1	9	8	51.6	45.8
2	9	8	94.7	78.0
5	9	8	70.0	68.6
6	9	8	30.1	44.8
0	10	8	88.7	84.6
1	10	8	54.4	56.2
2	10	8	37.9	39.2
3	10	8	40.2	37.3
5	10	8	67.5	72.2
6	10	8	16.7	36.2
0	11	8	42.9	39.8
1	11	8	76.4	73.7
2	11	8	49.1	39.3
3	11	8	52.8	55.4
4	11	8	61.4	55.7
0	12	8	42.5	48.6
2	12	8	72.8	66.1
3	12	8	77.3	77.1
4	12	8	39.7	41.2
2	13	8	36.3	33.2
1	13	8	32.7	25.9
1	0	9	77.9	81.4
2	0	9	26.1	27.2
6	0	9	73.2	101.4
7	0	9	78.0	95.5
0	1	9	27.2	52.9
1	1	9	100.9	105.2
2	1	9	68.6	59.6
3	1	9	56.1	47.1
4	1	9	38.2	37.0
5	1	9	30.1	23.2
6	1	9	45.5	58.0
0	2	9	66.5	66.9
1	2	9	99.0	92.5
2	2	9	26.7	18.3
5	2	9	70.5	62.0
7	2	9	26.6	34.2
1	3	9	74.7	63.5
3	3	9	60.2	57.3
7	3	9	28.0	30.9
1	4	9	49.8	36.5
3	4	9	69.3	60.3
7	4	9	27.4	39.1
0	5	9	36.5	24.6
1	5	9	29.8	20.6
4	5	9	36.1	37.3
1	6	9	29.0	18.7
1	7	9	34.4	36.5
3	7	9	31.9	23.1
6	7	9	31.3	42.6
0	8	9	67.9	58.7
1	8	9	94.2	89.8
0	9	9	58.7	63.2
1	9	9	65.2	48.9
2	9	9	61.3	58.8
1	10	9	77.9	87.4
2	10	9	48.0	50.9
3	10	9	27.1	36.1
2	11	9	35.9	36.7
4	2	10	55.1	60.0
2	3	10	51.1	41.9
1	3	10	34.8	34.5
3	3	10	33.7	26.8
4	3	10	31.9	23.5
4	4	10	38.3	37.2
0	5	10	72.0	55.0
2	5	10	42.7	37.0
4	5	10	43.1	42.6
2	6	10	52.7	45.0
3	6	10	54.4	43.8
0	7	10	49.9	53.9
1	7	10	45.9	43.6
2	7	10	39.5	38.2
0	8	10	62.2	55.8

BIBLIOGRAPHIE

- Arndt U.W., Willis B.T.M. (1966) "Single Crystal Diffractometry"
(p. 274-276) Cambridge University Press.
- Auvray P. (1969) "Détermination Radiocristallographique de la structure de l' α -cyano
cinnamonnitrile" Thèse de 3e cycle Série B ; n° d'ordre : 106 ; n° de série : 74, Rennes.
- Bacon G.E., Curry N.A. (1956) Proc. Roy. Soc. A 235 p. 552.
- Badger R.M. et Bauer S.H. (1937) Journ. Chem. Phys. 5, n° 11 p. 839.
- Becker F. (1953) Angew. Chem. 65 p. 97.
- Bellamy L.J. et Williams R.L. (1960a) Proc. Roy. Soc. London A 254 p. 119.
- Bellamy L.J. et Williams R.L. (1960b) Proc. Roy. Soc. London A 255 p. 22.
- Booth A.D. (1948) "Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis"
Cambridge University Press p. 64.
- Bradley A.J., Jay A.H. (1932) Proc. Roy. Soc. 44 p. 563-579
- Brusset H., Gillier-Pandraud H., Viossat C. (1967) Bull. Soc. Chim. France n° 2 p. 530.
- Bystrov V.F. (1963) Dokl. Akad. Nauk SSSR 148 p. 1077
- Christ C.L. (1956) Amer. Min. 41 p. 569
- Coggeshall N.D. (1947) J. Amer. Chem. Soc. 69, p. 1620.

Coggeshall N.D., Glessner A.S. (1949) J. Amer. Chem. Soc. 71 p. 3150

Cohen L.A., Jones W.M. (1963) J. Amer. Chem. Soc. 85 p. 3397

Cox E.G., Cruickshank D.W.J., Smith J.A. (1958) Proc. Roy. Soc. A 247 p. 1

Cruickshank D.W.J. (1949) Acta Cryst. 2 p. 65

Cruickshank D.W.J. (1961) Computing Methods in X-ray Cristallography - Oxford Pergamon Press
p. 114

De La Mare P.B.D., El Dsouqui D.M., Tillet J.G., Zeltner M. (1964) J. Chem. Soc. p. 5306

Demerseman P., Reynaud R., Lechartier J.P., Pène C., Cheutin A., Royer R., Rumpf P. (1966)
Bull. Soc. Chim. France n° 10 p. 3328

Gillier-Pandraud H. (1965) C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, t. 260, p. 1960

Grant D.F., Richard J.P.G. (1969) Acta Cryst. B 25, p. 564

Goddu R.F. (1960) J. Amer. Chem. Soc. 82 p. 4513

Heinen W. (1963) Rec. Trav. Chim. 582 p. 859

Herington E.F.G. et Kynaston W. (1957) Trans. Far. Soc. 53 part. 2 p. 138

Ingold K.U., (1960) Can. J. Chem. 38 p. 1092

Ingold K.U., et Taylor D.R. (1961a) Can. J. Chem. 39 p. 471

Ingold K.U., et Taylor D.R. (1961b) Can. J. Chem. 39 p. 481-487

International Tables for X-ray Crystallography Vol. I (1965) The Kynoch Press, Birmingham

Kitaigorodskii A.I. (1961) "Organic Chemical Crystallography" p. 5 Consultants Bureau,
New-York

- Lamberts L. (1965) J. Chim. Phys. 62 p. 1404
- Maartman-Moe K. (1966) Acta Cryst. 21 p. 979
- Maze M. (1966) C.R. Acad. Sc. Paris Série C p. 830-832
- Pauling L. (1936) J. Amer. Chem. Soc. 58 p. 94
- Pauling L. (1960) "The nature of the Chemical Bond" Cornell University Press
- Perrin R., Brondel N. (1965) C.R. Acad. Sc. Paris t. 260 groupe 7 p. 2809
- Puttnam N.A. (1960) J. Chem. Soc. n° 100 p. 486-490
- Robinson R.A. (1967) J. Res. N.B.S.A. 71 n° 3 p. 213
- Rochester C.H. (1965) J. Chem. Soc. 1965 p.4603
- Rochester C.H. (1966) Trans. Far. Soc. 518 p. 355-8
- Rumpf P., Seguin M. (1949) Bull. Soc. Chim. de France 5, 16D p. 366-370
- Rumpf P., Lumbroso H. (1950) Bull. Soc. Chim. de France 17 p. 283
- Sears W.C., Kitchen L.J. (1949) J. Amer. Chem. Soc. 71 p. 410
- Sutor D.J. (1963) Acta Cryst. 16 p. 97
- Stillson G.H., Sawyer D.W., Hunt C.K. (1945) J. Amer. Chem. Soc. 67 p. 303
- Takahaschi F., Li N.C. (1965) Physical Chem. 69 n° 5 p. 1622
- Wilson A.J.C. (1942) Nature 150, p. 152
- Wren J.J., Lenthén P.M. (1961) J. Chem. Soc. p. 2557-2560.

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V*

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ÉTAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : Mademoiselle MAZE Mona

Prénoms : Mona

Né (e) le 1er Novembre 1938 à LOPEREC Dép^t Finistère

SUJETS

1^{ère} THESE : " Etude structurale de quelques phénols encombrés. Influence de l'encombrement sur la structure."

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 17 Mars 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris



[Signature]

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 17 Mars 19..70

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc. ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

